E 1446

revista de chimie

INSTITUTUL CENTRAL DE CHIMIE
București-ROMÂNIA

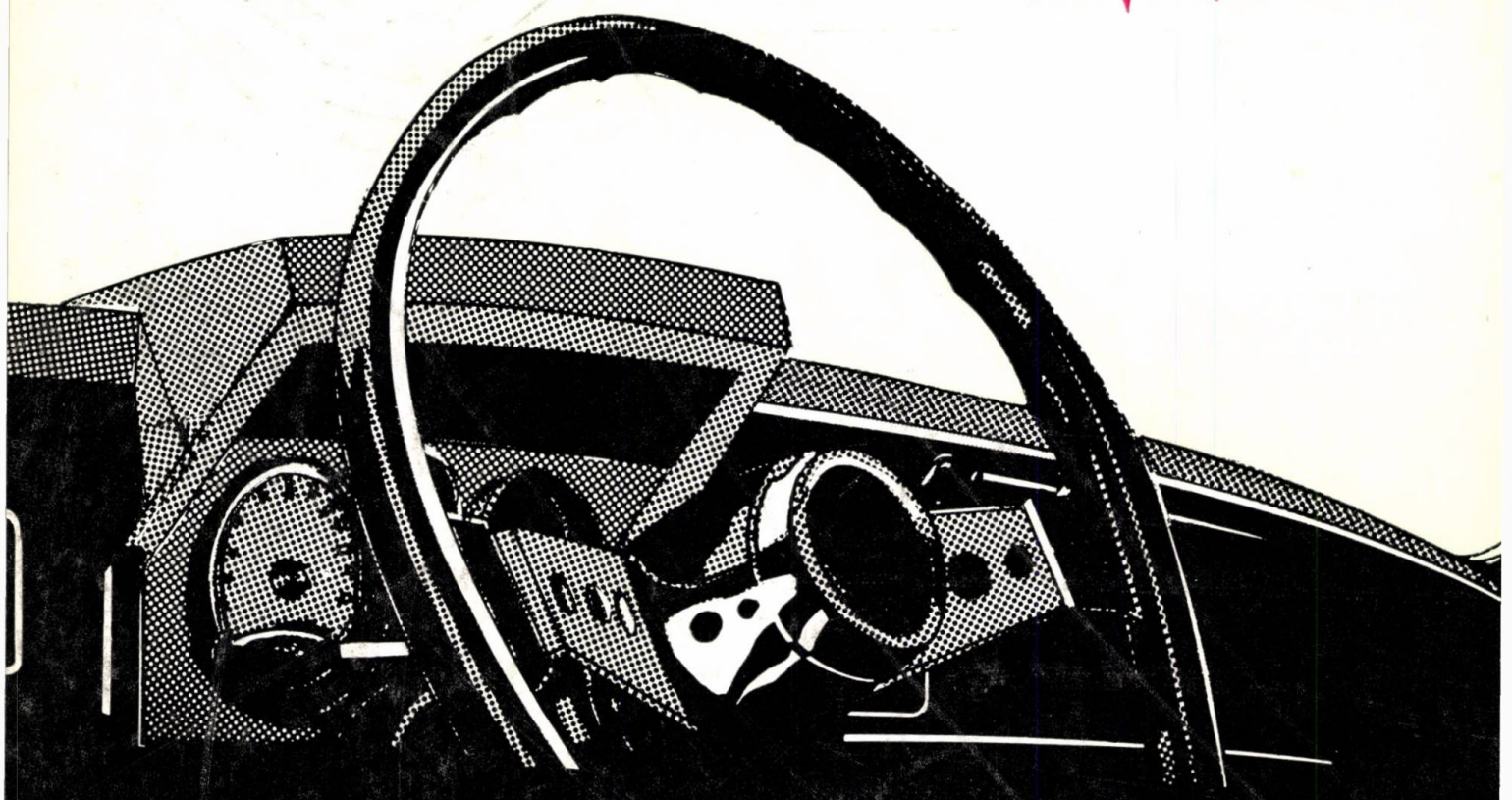
Nr. 7 — IULIE 1985
vol. 36 pag. 577—692
Chem. Abs.:
RCBUAU 36 (7) 577—692 (1985)

R 1985 SEP 17

1965 20 1985

"PECO" SOLE DISTRIBUTOR OF ROMANIAN PETROLEUM PRODUCTS

COMERCIALIZAREA PECO PROD. PETROLIERE



"PECO" HEAVY DUTY GEAR OILS

SAE 80 SAE 90 SAE 140

Heavy duty extreme pressure lubricants for hypoid or bevel axles, gear and steering boxes.
They meet the API Service classification GL-5 and also MIL-L 2105 B.
Exceptional performance and stability.
They are recommended to be used in accordance with the manufacturer's indications concerning viscosity and service severity.

Exporter:

PETROLEXPORT-IMPORT

Bucharest — Romania

revista de chimie

INSTITUTUL CENTRAL DE CHIMIE
Bucureşti
România

iulie 1985
vol. 36, pag. 577—692
Chem. Abs.:
RCBUAU 36 (7) 577—692 (1985)

7

COLEGIUL DE REDACŢIE

MARIA IONESCU (preşedinte); GAVRIL MUSCA (vicepreşedinte); SEVER ŞERBAN (vicepreşedinte).
FLORIN BADEA; LEONARD BADEA; GHEORGHE BUJGOI; MIHAI ELIAN; EMIL GEORGESCU; MIHAI GEORGESCU; DUMITRU GOIDEA; IONEL HAIDUC; VALERIU JINESCU; DIAMANTA LAUDONIU; CONSTANTIN LUCA; ADRIAN MĂGUREANU; RAUL MIHAIL; BUJOR OLTEANU; NICOLAE POPOVICI; IULIU RUŢĂ; CONSTANTIN SÂRBU; TEODOR ŞUTEU; RODICA VÎLCU; PAUL ZUGRĂVESCU
NELIA MIHĂILĂ (redactor şef); VICTORIA ANTONIU (secretar principal de redacţie); CAMELIA STANCIU (redactor)

* * *

Tovarăşul Nicolae Ceauşescu a fost ales membru titular şi preşedinte de onoare al Academiei Republicii Socialiste România 580

GH. DINU

Dinamică şi procese calitative în industria chimică pe baza documentelor programatice ale Congresului al IX-lea al P.C.R., a orientărilor şi sprijinului direct date de tovarăşul Nicolae Ceauşescu, secretar general al partidului 585

G. MUSCA, G. POP, R. GIURCĂ, S. NICULESCU, D. IVĂNESCU, Ş. BRĂGĂREA

Carburanţi din biomasă. I. Benzină sintetică — prin conversia catalitică a alcoolului etilic obţinut prin procedee cu celule imobilizate 589

O. ŞERBAN, F. AVRAMESCU, V. BĂRBULESCU, G. NEDELCU, M. MIJA, E. RUSE şi I. V. NICOLESCU

Activitatea catalizatorilor silicofosfatici în reacţia de descompunere a 4-4'-dimetil-1,3-metadioxanului la izopren. II 594

R. STOICA, A. M. ARITON şi A. TOPORAN

Chimizarea uleiurilor vegetale 597

D. DRĂGAN şi A. CARPOV

Microîncapsularea — o nouă formă de condiţionare a pesticidelor 603

M. RADU, V. TUDOSESCU, E. DOBRE şi L. STOIANOVICI

Acţiunea pesticidă a alcoolilor graşi 613

D. BREAZU, M. SCLIFOS, E. POP şi R. MILOIA

Sinteza unor produse psihotrope cu structură triciclică 617

I. BEŞTIUC, T. BURUIANĂ, S. IDRICEANU, V. POPESCU şi A. CARACULACU

Studiul reacţiei de alchilare a monoclorbenzenului cu 1,2-dicloretan 621

C. CRAIU, E. MATEI, I. ANGELESCU şi S. PRESECAN

Autoconsumul energetic în instalaţiile de fermentare anaerobă clasice 624

L. ONICIU, I. A. SILBERG şi F. CIOMOŞ

Electrosinteza adiponitrilului. III. Aspecte tehnologice 628

M. GARTNER şi M. VASS

Utilizarea elipsometriei la studiul adsorbţiei gazelor 635

O. MUNTEAN, L. IONIŢĂ, C. IOVIŢĂ şi W. SCHENKER

Echilibrul gaz — lichid în sistemul CO_2 — soluţii apoase de $K_2CO_3(KHCO_3)$, în prezenţa activatorilor 645

R. Z. TUDOSE, L. HOROBA. V. BĂLĂCEANU, M. BĂLĂCEANU, C. GRIGORAŞ şi M. GROZA

Intensificarea transferului de masă în operaţia de rectificare 651

M. ZAHARESCU, G. JITIANU, E. BĂRBULESCU, M. PĂSCUŢ, G. MAICAN şi E. DAN

Email rezistent chimic şi termic — pentru reactoare din industria chimică 656

N. BONCIOCAT, M. BORDA, S. BORCA, L. IVANOV, S. OPREA şi L. BACIU

Metodă şi electrod-sumă pentru determinarea concentraţiei totale de ioni liberi din soluţii. III. Determinarea conţinutului de solvent neapos într-un amestec al acestuia cu apa 660

M. CIUGUDEANU, S. GABOR, M. GOCAN, G. IVĂNESCU şi A. BUZAŞ

Cercetări experimentale privind toxicitatea acută a butanolului mono-, di- şi tributilaminei 667

SCURTE COMUNICĂRI

L. LENŢA, T. MENDEL, I. SZÜCS, M. SCLIFOS şi S. MATEI

Scindarea legăturii N-tosil din peptide amino-protejate în prezenţa unor cloruri de metale tranziţionale 671

● **Brevete 623, 650** ● **Cronică 584, 644** ● **Din ţările socialiste 680** ● **Documentare 681** ● **Noutăţi pe meridiane 673** ● **Recenzii 602, 612, 620, 627, 672**

Coperta: Combinatul Chimic Rîmnicu-Vîlcea. Vedere parţială

CONTENTS

* * *

Comrade Nicolae Ceauşescu Was Elected Fellow and Honorary President of the Academy of the Socialist Republic of Romania 580

GH. DINU

Dynamics and Qualitative Processes in the Chemical Industry Based on the Programme Documents of the 9-th Congress of the Romanian Communist Party, on the Orientation and Direct Support of Comrade Nicolae Ceauşescu, General Secretary of the Party 585

G. MUSCA, G. POP, R. GIURCĂ, S. NICULESCU, D. IVĂNESCU, Ş. BRĂGĂREA

Fuels from Biomass. I. Synthetic Gasoline via Catalytic Conversion of Ethyl Alcohol Obtained by Processes with Immobilized Cells 589

O. ŞERBAN, F. AVRAMESCU, V. BĂRBULESCU, G. NEDELCU, M. MIJA, E. RUSE, I. V. NICOLESCU

Activity of Silicophosphatic Catalysts in the Reaction of 4-4'-dimenthyl-1,3,-metadioxane Decomposition to Isoprene. II 594

R. STOICA, A. M. ARITON, A. TOPORAN

Processing of Vegetal Oils 597

D. DRĂGAN, A. CARPOV

Microencapsulation — a New Form of Pesticides Conditioning 603

M. RADU, V. TUDOSESCU, E. DOBRE, L. STOIANOVICI

Pesticide Activity of Fat Alcohols 613

D. BREAZU, M. SCLIFOS, E. POP, R. MILOIA

Synthesis of Some Psyhothrope Products with Tricyclic Structure 617

I. BEŞTIUC, T. BURUIANĂ, S. IDRICEANU, V. POPESCU, A. CARACULACU

Study of the Reaction of Alkylation of Monochlorobenzene with 1,2-dichloroethane 621

C. CRAIU, E. MATEI, I. ANGELESCU, S. PRESECAN

Energetic Selfconsumption in Conventional Anaerobic Digestors 624

L. ONICIU, I. A. SILBERG, F. CIOMOŞ

Adiponytrile Electrosynthesis. III. Technological Aspects 628

M. GARTNER, M. VASS

Use of Elipsometry in the Study of Gas Adsorption 635

O. MUNTEAN, L. IONIŢĂ, C. IOVITĂ, W. SCHENKER

Gas-liquid Equilibrium in the System CO_2-aqueous Solutions of K_2CO_3 ($KHCO_3$) in the Presence of Activators 645

R. Z. TUDOSE, L. HOROBA, V. BĂLĂCEANU, M. BĂLĂCEANU, C. GRIGORAŞ, M. GROZA

Mass Transfer Increasing in the Rectification Operation 651

M. ZAHARESCU, G. JITIANU, E. BĂRBULESCU, M. PĂSCUT, G. MAICAN, E. DAN

Chemically and Thermally Resistant Enamel for Reactors in the Chemical Industry 656

M. BONCIOCAT, M. BORDA, D. BORCA, L. IVANOV, S. OPREA, L. BACIU

Method and Sum-electrode for the Determination of the Total Concentration of Free Ions from Solutions. III. Evaluation of Nonaqueous Solvent Content in a Mixture of Solvent with Water 660

M. CIUGUDEANU, S. GABOR, M. GOCAN, G. IVĂNESCU, A. BUZAŞ

Experimental Researches Regarding the Acute Toxicity of Butanol, Mono-, Di- and Tributylamine 667

BRIEF REPORTS

L. LENŢA, T. MENDEL, I. SZŰCS, M. SCLIFOS, S. MATEI

Splitting of N-tossil Link from Aminoprotected Peptides in the Presence of Transitional Metals Chlorides 671

The persons interested in getting in touch with the authors are invited to address to:
Revista de Chimie, R—77131, Bucureşti, Calea Plevnei, nr. 139, C.P. 12—202, România
Cover: Chemical Plant — Rimnicu-Vilcea. Partial View

СОДЕРЖАНИЕ

* * *

Товарищ Николае Чаушеску избран членом и почётным президентом Академии Социалистической Республики Румынии 580

Г. ДИНУ

Динамика и качественные процессы химической промышленности на основе програмных документов IX Съезда РКП и на основе указаний и прямой поддержки генерального секретаря партии, товарища Николае Чаушеску 585

Г. МУСКЭ, Г. ПОП, Р. ДЖЮРКЭ, С НИКУЛЕСКУ, Д. ИВЭНЕСКУ, Ш. БРЭГЭРЕА

Горючие из биомассы. I. Синтетический бензин при конверсии этилового спирта, полученной с помощью способов с иммобилизованными клетками 589

О. ШЕРБАН, Ф. АВРАМЕСКУ, В. БЭРБУЛЕСКУ, Г. НЕДЕЛКУ, М. МИЖА, Е. РУСЕ, И. В. НИКОЛЕСКУ

Активность кремнефосфатных катализаторов в реакции разложения 4,4'-диметил-1,3-метадиоксана в изопрен. II 594

Р. СТОЙКА, А. М. АРИТОН, А. ТОПОРАН

Аспекты химизации растительных масел 597

Д. ДРЭГАН, А. КАРПОВ

Микрокапсюляция — новый способ кондиционирования пестицидов 603

М. РАДУ, В. ТУДОСЕСКУ, Е. ДОБРЕ, Л. СТОЯНОВИЧ

Пестицидное действие жирных спиртов 613

Д. БРЯЗУ, М. СКЛИФОС, Е. ПОП, Р. МИЛОЯ

Синтез некоторых психотропных продуктов трициклического строения 617

И. БЕШТЮК, Т. БУРУЯНЭ, С. ИДРИЧАНУ, В. ПОПЕСКУ, А. КАРАКУЛАКУ

Изучение реакции алкилирования монохлорбензола 1,2-дихлорэтаном 621

К. КРАЮ, Е. МАТЕЙ, И. АНДЖЕЛЕСКУ, С. ПРЕСЕКАН

Самопотребление энергии в классических установках анаэробной ферментации 624

Л. ОНИЧУ, И. А. ЗИЛЬБЕРГ, Ф. ЧОМОШ

Электросинтез адипонитрила. III. Технологические аспекты 628

М. ГАРТНЕР, М. ВАСС

Использование элипсометрии при изучении адсорбции газов 635

О. МУНТЯН, Л. ИОНИЦЭ, К. ИОВИЦЭ, В. ШЕНКЕР

Равновесие газ-жидкость в системе CO_2-водные растворы K_2CO_3 ($KHCO_3$) в присутствии активаторов 645

Р. З. ТУДОСЕ, Л. ХОРОБА, В. БЭЛЭЧАНУ, К. М. БЭЛЭЧАНУ ГРИГОРАШ, М. ГРОЗА

Интенсификация массопередачи при ректификации 651

М. ЗАХАРЕСКУ, Г. ЖИТЯНУ, Е. БЭРБУЛЕСКУ, М. ПЭСКУЦ, Г. МАЙКАН, Е. ДАН

Химическая и термическая устойчивая эмаль для реакторов химической промышленности 656

Н. БОНЧОКАТ, М. БОРДА, С. БОРКА, Л. ИВАНОВ, С. ОПРЯ, Л. БАЧУ

Метод и электрод-сумма для определения общей концентрации свободных ионов в растворах. III. Определение содержания неводного растворителя в его смеси с водой 660

М. ДЖУГУДЯНУ, С. ГАБОР, М. ГОКАН, Г. ИВЭНЕСКУ, А. БУЗАШ

Экспериментальные исследования острой токсичности бутанола, моно-, ди- и трибутиламинов 667

КРАТКИЕ СООБЩЕНИЯ

Л. ЛЕНЦА, Т. МЕНДЕЛЬ, И. СЮЧ, М. СКЛИФОС, С. МАТЕЙ

Расщепление связи N-тосил в аминозащищенных пептидах в присутствии хлоридов переходных металлов 671

Желающие вступить в переписку авторами могут обратиться по следующему адресу:
Revista de Chimie, R—77131, Bucureşti, Calea Plevnei nr. 139, C.P. 12—202, România
Обложка: Химический комбинат Рымнику Вылча. Частичный вмд

INHALT

* * *

Genosse Nicolae Ceaușescu wurde zum ordentlichen Mitglied und Ehrenvorsitzenden der Akademie der Sozialistichen Republik Rumänien gewählt 580

GH. DINU

Dynamik und qualitative Prozesse in der chemischen Industrie auf Grund der Programmdokumenten des IX. Kongresses der RKP, der Richtlinien und der direkten Unterstützung des Genossen Nicolae Ceaușescu, Generalsekretär der Partei 585

G. MUSCA, G. POP, R.GIURCĂ, S. NICULESCU, D. IVĂNESCU, Ș. BRĂGĂREA

Treibstoffe aus Biomasse. I. Synthesebenzin durch katalytische Konversion des durch Verfahren mit immobilisierten Zellen hergestellten Äthylalkohols 589

O. ȘERBAN, F. AVRAMESCU, V. BĂRBULESCU, G. NEDELCU

M. MIJA, E. RUSE, I. V. NCOLESCU

Die Wirkung der Silikophosphat-Katalysatoren in der Zersetzungsreaktion des 4-4'-Dimethyl-1,3-methadioxans zu Isopren. II 594

R. STOICA, A. M. ARITON, A. TOPORAN

Die Chemisierung der pflanzlichen Öle 597

D. DRĂGAN, A. CARPOV

Mikroverkapselung — eine neue Konditionierungsform der Pflanzenschutzmittel 603

M. RADU, V. TUDOSESCU, E. DOBRE, L. STOIANOVICI

Pestizide Wirkung der Fettalkohole 613

D. BREAZU, M. SCLIFOS, E. POP, R. MILOIA

Synthese einiger psychotroper Produkte mit trizyklischer Struktur 617

I. BEȘTIUC, T. BURUIANĂ, S. IDRICEANU, V. POPESCU, A. CARACULACU

Untersuchung der Alkylierungsreaktion des Monochlorbenzols mit 1,2-Dichlorethan 621

C. CRAIU, E. MATEI, I. ANGELESCU, S. PRESECAN

Der energetische Selbstbedarf der klassischen anaeroben Gärungsanlagen 624

L. ONICIU, I. A. SILBERG, F. CIOMOȘ

Elektrosynthese des Adiponitrils. III. Verfahrenstechnische Betrachtungen 628

M. GARTNER, M. VASS

Anwendung der Elypsometrie bei der Untersuchung der Gasadsorption 635

O. MUNTEAN, L. IONIȚĂ, C. IOVIȚĂ, W. SCHENKER

Das Gas-Flüssigkeitsgleichgewicht im System CO_2 — wässerige K_2CO_3 — Lösungen ($KHCO_3$) in der Anwesenheit von Aktivatoren 645

R. Z. TUDOSE, L. HOROBA, V. BĂLĂCEANU, M. BĂLĂCEANU, C. GRIGORAȘ, M. GROZA

Intensivierung des Massenübergangs in dem Rektifizierungsprozess 651

M. ZAHARESCU, G. JITIANU, E. BĂRBULESCU, M. PĂSCUT, G. MAICAN, E. DAN

Chemisch und thermisch festes Email für die in der chemischen Industrie verwendeten Reaktoren 656

M. BONCIOCAT, M. BORDA, D. BORCA, L. IVANOV, S. OPREA, L. BACIU

Methode und Summenelektrode zur Bestimmung der Gesamtkonzentration an freie Ionen aus den Lösungen. III. Bestimmung des Gehalts an nichtwässeriges Lösungsmittel aus einem Gemisch von diesem mit dem Wasser 660

M. CIUGUDEANU, S. GABOR, M. GOCAN, G. IVĂNESCU, A. BUZAȘ

Experimentelle Untersuchungen der akuten Toxizität des Butanols, Mono,- Di— und Tributylamins 667

KURZBERICHTE

L. LENȚA, T. MENDEL, I. SZÜCS, M. SCLIFOS, S. MATEI

Spaltung der N-Tosyl-Verbindung aus den amingeschützten Peptiden in der Anwesenheit einiger Übergangsmetallchloride 671

Zwecks Kontaktaufnahme mit den Verfassern, wenden Sie sich bitte an Revista de Chimie, R—77131, București, Calea Plevnei nr. 139, C.P. 12—202, România

TITELBILD: Das chemische Kombinat – Rîmnicu-Vîlcea. Teilansicht

SOMMAIRE

* * *

Camarade Nicolae Ceaușescu a été élu membre titulaire et président d'honneur de l'Académie de la République Socialiste de Roumanie 580

GH. DINU

Dynamique et processus qualitatifs dans l'industrie chimique à base des documents-programme du IX-ème Congrès du PCR, des orientations et de l'appui direct donnés par le camarade Nicolae Ceaușescu, secrétaire général du parti 585

G. MUSCA, G. POP, R. GIURCĂ, S. NICULESCU, D. IVĂNESCU, Ș. BRĂGĂREA

Carburants d'origine biologique. I. Essence synthétique par la conversion catalytique de l'alcool éthylique, obtenu par procédés à cellules immobilisées 589

O. ȘERBAN, F. AVRAMESCU, V. BĂRBULESCU, G. NEDELCU

M. MIJA, E. RUSE, I. V. NICOLESCU

Activité des catalyseurs silicophosphatiques dans la réaction de décomposition du 4-4'-diméthyle-1,3-métadioxane à l'isoprène. II 594

R. STOICA, A. M. ARITON, A. TOPORAN

Aspects concerant la chimie des huiles végétales 597

D. DRĂGAN, A. CARPOV

Microencapsulage — nouvelle forme de conditionnement des pesticides 603

M. RADU, V. TUDOSESCU, E. DOBRE, L. STOIANOVICI

Action pesticide des alcools gras 613

D. BREAZU, M. SCLIFOS, E. POP, R. MILOIA

Synthèse de quelques produits psychotropes à structure tricyclique 617

I. BEȘTIUC, T. BURUIANĂ, S. IDRICEANU, V. POPESCU, A. CARACULACU

Etude de la réaction d'alkylation du monochlorobenzène avec du 1,2 dichloroéthane 621

C. CRAIU, E. MATEI, I. ANGELESCU, S. PRESECAN

Autoconsommation énergétique dans les installations de fermentation anaérobe classique 624

L. ONICIU, I. A. SILBERG, F. CIOMOȘ

Electrosynthèse de l'adiponitryle. III. Aspects technologiques 628

M. GARTNER, M. VASS

Utilisation de l'ellipsométrie dans l'étude de l'adsorption des gaz 635

O. MUNTEAN, L. IONIȚĂ, C. IOVIȚĂ, W. SCHENKER

Equilibre gaz-liquide dans le système CO_2 — solutions aqueuses de K_2CO_3 ($KHCO_3$ en présence des activateurs 645

R. Z. TUDOSE, L. HOROBA, V. BĂLĂCEANU, M. BĂLĂCEANU, C. GRIGORAȘ, M. GROZA

Accroissement du transfert de masse dans l'opération de réctification 651

M. ZAHARESCU, G. JITIANU, E. BĂRBULESCU, M. PĂSCUT, G. MAICAN, E. DAN

Email résistant chimiquement et thermiquement pour les réacteurs de l'industrie chimique 656

M. BONCIOCAT, M. BORDA, D. BORCA, L. IVANOV, S. OPREA, L. BACIU

Méthode et électrode — somme pour déterminer la concentration totale d'ions libres des solutions. III. Détermination du contenu de solvent nonaqueux dans un mélange de celui-ci avec l'eau 660

M. CIUGUDEANU, S. GABOR, M. GOCAN, G. IVĂNESCU, A. BUZAȘ

Recherches experimentales concernant la toxicité aigue de l'alcool butylique, de la mono-, di- et tributylamine 667

BRÈVES COMMUNICATIONS

L. LENȚA, T. MENDEL, I. SZÜCS, M. SCLIFOS, S. MATEI

Scission de la liaison N-tosyle des peptides aminoprotégées en présence de quelques chlorures de métaux transitoires 671

Les personnes désirant se mettre en contact avec les auteurs sont invitées à s'adresser à:
Revista de Chimie, R—77131, București, Calea Plevnei nr. 139, C.P. 12—202, România

Couverture: Combinat chimique – Rîmnicu-Vîlcea. Vue particlle

În semn de înaltă prețuire a întregii activități consacrate dezvoltării multilaterale a României socialiste, a contribuției inestimabile la înnoirea și dinamizarea gîndirii și practicii revoluționare, la îmbogățirea patrimoniului cunoașterii și creației istorice, a tezaurului socialismului științific,

în cadrul unei adunări solemne

TOVARĂȘUL NICOLAE CEAUȘESCU

A FOST ALES MEMBRU TITULAR

ȘI PREȘEDINTE DE ONOARE

AL ACADEMIEI REPUBLICII SOCIALISTE ROMÂNIA

Tovarășului Nicolae Ceaușescu, secretar general al Partidului Comunist Român, președintele Republicii Socialiste România, i-au fost conferite, joi 11 iulie, în cadrul unei adunări solemne, calitățile de membru titular și președinte de onoare al Academiei Republicii Socialiste România, eveniment de excepțională însemnătate în viața științifică și culturală a națiunii.

Conferirea acestor înalte titluri tovarășului Nicolae Ceaușescu, prin hotărîrea unanimă și entuziastă a Adunării Generale a Academiei, cinstește știința românească, sporește considerabil prestigiul celui mai de seamă for științific și de cultură al țării, deschide o nouă și însuflețitoare etapă în activitatea acestei importante instituții, moștenitoarea și continuatoarea valoroaselor tradiții ale spiritualității românești, care, în ultimele decenii, s-a afirmat cu și mai multă strălucire, contribuind cu forțele sale creatoare la progresul multilateral al României socialiste.

HOTĂRÎREA

Academiei Republicii Socialiste România

privind alegerea tovarășului NICOLAE CEAUȘESCU, secretar general al Partidului Comunist Român, președintele Republicii Socialiste România, în calitate de membru titular și președinte de onoare al Academiei

Adunarea Generală a Academiei Republicii Socialiste România, exprimînd dorința fierbinte a membrilor Academiei, a oamenilor de știință, a tuturor celor ce muncesc pe tărîmul cercetării științifice și tehnologice, al învățămîntului, culturii și artei, cu conștiința îndeplinirii unui act solemn, de cea mai mare importanță în istoria Academiei Române, a științei și culturii din patria noastră, hotărăște în unanimitate
alegerea tovarășului

NICOLAE CEAUȘESCU

în calitate de

MEMBRU TITULAR AL ACADEMIEI REPUBLICII SOCIALISTE ROMÂNIA,

încredințîndu-i conducerea supremă a celui mai înalt for științific și cultural al țării, în calitate de

PREȘEDINTE DE ONOARE AL ACADEMIEI REPUBLICII SOCIALISTE ROMÂNIA

Această hotărîre constituie o expresie a înaltei aprecieri pe care, alături de întregul popor, oamenii de știință și cultură din patria noastră o dau strălucitei activități teoretice și practice, genialei gîndiri științifice, originale, cutezătoare, a conducătorului partidului și statului nostru — rod al experienței sale de peste 50 de ani în munca și lupta revoluționară pentru cauza partidului, pentru propășirea

patriei, pentru triumful socialismului și comunismului în România.

Prezența tovarășului Nicolae Ceaușescu în fruntea Academiei Române răspunde unei înalte rațiuni științifice și morale, unei necesități obiective a procesului de propășire științifică și culturală a României pe calea luminoasă deschisă de cel de-al IX-lea Congres al partidului, consfințind și pe această cale calitatea sa de conducător și neobosit îndrumător, în fapt, al întregii opere de dezvoltare a științei și culturii românești în epoca ce poartă, spre mîndria noastră, a tuturor, numele său iubit.

Știința și cultura românească se mîndresc cu faptul că primul revoluționar al țării, gloriosul conducător al partidului și statului nostru este, în același timp și în egală măsură, un cugetător de uriașă cuprindere, rigoare și profunzime, un om de știință, care, puternic angajat în dezvoltarea creatoare a materialismului dialectic și istoric, deschide în permanență științei, gîndirii economice și social-politice noi orizonturi, un imens front de lucru în direcții originale, asigurînd noi resurse și impulsuri ideologice, un inepuizabil izvor de idei și concepte pentru întreaga activitate teoretică și practică a partidului și statului.

Pentru conștiința națiunii, ca și pentru întreaga omenire progresistă, secretarul general al partidului, Președintele Republicii întruchipează, prin întreaga sa activitate, cele mai înalte virtuți ale geniului creator al poporului român, în toate domeniile, inclusiv în cel al științei, tehnologiei și culturii. Tot ce s-a înfăptuit în țara noastră în aceste două glorioase decenii poartă pecetea prestigioasei personalități a tovarășului Nicolae Ceaușescu, a concepției sale despre lume și viață, despre valorile în care credem cu toată convingerea: demnitatea, independența și suveranitatea națională, solidaritatea internaționalistă cu toate forțele iubitoare de progres și pace, idealurile socialismului și comunismului, dreptul imprescriptibil de a le gîndi și transpune în viață prin propriile noastre forțe.

Ales al partidului, al întregii națiuni, tovarășul Nicolae Ceaușescu a dat țării prima ei eră de adevărată înflorire economică și social-culturală, a promovat munca pe tărîmul științei la statutul și răspunderile unei forțe de producție, izvor de avuție națională, pîrghie de nădejde în înfăptuirea Programului partidului nostru. Înțelegînd mai bine ca oricine rolul fundamental al științei în construcția noii orînduiri, secretarul general al partidului a vegheat fără încetare la asigurarea dezvoltării în ritmuri înalte a bazei materiale și de personal a cercetării și învățămîntului, la formarea unor specialiști de înaltă calificare în aceste domenii, capabili să rezolve cu succes cele mai complexe probleme pe care le ridică progresul științei, al cunoașterii universale.

Conducătorul partidului și statului nostru este făuritorul primei strategii politice pe termen lung a dezvoltării științei în România. Piatră unghiulară a acestei strategii, concepția sa revoluționară asupra integrării organice a cercetării și învățămîntului cu producția, pentru deplina afirmare a revoluției tehnico-științifice în toate domeniile muncii și vieții națiunii, se materializează astăzi în rezultate economice și sociale mereu mai substanțiale, pune cu adevărat știința în folosul societății, al creșterii bunăstării materiale și spirituale a poporului. De numele, inițiativa și contribuția directă ale tovarășului Nicolae Ceaușescu se leagă primele documente politice programatice de largă viziune, de cel mai înalt nivel, consacrate în țara noastră științei, începînd cu cele adoptate după Congresul al IX-lea al partidului, cu prevederile Programului Partidului Comunist Român, și continuînd cu Programele-directivă aprobate de Congresul al XII-lea, cu Programul științei și tehnologiei naționale pînă în anul 2000, adoptat de cel de-al XIII-lea Congres.

Împreună cu tovarășa Elena Ceaușescu, distins om de știință, secretarul general al partidului s-a aflat în permanență în mijlocul nostru, a îndrumat și orientat neobosit întreaga activitate de cercetare științifică și tehnologică din țara noastră, a participat și participă efectiv la elaborarea și transpunerea în viață a tuturor obiectivelor primordiale ale științei — investigarea și valorificarea resurselor naționale, crearea unei economii moderne, de înaltă tehnicitate și eficiență, creșterea substanțială a productivității muncii sociale pe baza automatizării complexe, sistematizarea și dezvoltarea echilibrată a tuturor zonelor țării, afirmarea prestigioasă a României în circuitul economic și tehnico-științific internațional, ridicarea calității vieții întregului popor, înflorirea spirituală a națiunii.

Cu o profundă și cuprinzătoare viziune asupra dialecticii cunoașterii științifice, cu o emoționantă și mobilizatoare încredere în puterile științei, tovarășul Nicolae Ceaușescu ne-a cerut statornic să dăm avînt cercetărilor fundamentale din domeniile matematicii, fizicii, chimiei, biologiei, îndreptate spre dezvăluirea unor noi taine ale naturii și vieții, care să fie puse în slujba progresului și civilizației, a dezvoltării pașnice a omenirii.

Într-o concepție profund novatoare, secretarul general al partidului a fundamentat și elaborat principiile noului mecanism economic, care au stimulat puternic angajarea României pe calea dezvoltării de tip intensiv. Avînd la bază autoconducerea și autogestiunea muncitorească, relațiile de producție din societatea noastră au cunoscut un însemnat salt calitativ, pe măsura progresului accelerat al forțelor de producție în acești 20 de ani. Din inițiativa și sub îndrumarea directă a conducătorului partidului și statului, se dezvoltă continuu sistemul democrației muncitorești, revoluționare, se asigură participarea nemijlocită a oamenilor muncii la conducerea tuturor sectoarelor vieții economice și sociale — ceea ce imprimă noi trăsături întregului profil al societății românești. Prin întreaga sa activitate teoretică și practică, secretarul general a asigurat unitatea și creșterea rolului conducător al partidului ca centru vital al națiunii, întărirea permanentă a rolului și răspunderilor statului față de întreaga noastră națiune socialistă. Unitatea fără precedent a întregului popor în jurul partidului, al conducătorului nostru iubit, consfințește fuziunea deplină a istoriei Partidului Comunist Român cu istoria României, în cea mai glorioasă epocă a dezvoltării sale. Programul ideologic al partidului, normele vieții și muncii comuniștilor, ale eticii și

echității socialiste încununează strălucitele înfăptuiri ale secretarului general al partidului, de făurar genial al civilizației românești moderne.

Determinînd și reflectînd toate aceste măreție realizări pe tărîmul cugetării și acțiunii, monumentala operă a tovarășului Nicolae Ceaușescu, cuprinsă într-un număr impresionant de volume, paginile alese din gîndirea sa economică, social-politică, filosofică, pe tărîmul științelor, al culturii și artei, magistralele studii și analize pe care le consacră celor mai arzătoare probleme ale dezvoltării, progresului și păcii ce confruntă astăzi omenirea, publicate în țară ca și pe toate meridianele lumii, omagiate de cele mai distinse foruri academice și politice, de personalități prestigioase ale științei, culturii și vieții sociale, au adus cea mai înaltă apreciere personalității Președintelui țării, au atras României stima opiniei publice internaționale, sporindu-i renumele ca niciodată în întreaga sa istorie. Împreună cu întregul popor, intelectualitatea noastră aduce un adînc omagiu celui mai de seamă cercetător al țării, ale cărui excepționale calități, chemare spre creativitate, spre nou, curaj de a înlătura rutina, vechiul, neîmpăcare cu limitele vremelnice și cu automulțumirea, năzuință de a munci mereu mai mult și mai bine dau un strălucit exemplu de ținută științifică, politică și morală tuturor generațiilor ce își impletesc azi eforturile pe tărîmul cercetării științifice, constituind modelul însuși al savantului patriot și umanist în România socialistă.

În centrul întregii sale opere revoluționare, conducătorul partidului și statului nostru a pus și pune cu consecvență Omul, bunăstarea lui materială și spirituală, capacitatea lui de a fi la înălțimea epocii pe care o trăim. În lumina acestui generos umanism socialist ce conferă o înaltă distincție Epocii Nicolae Ceaușescu, se făurește azi în țara noastră, în procesul muncii și luptei revoluționare, cu sprijinul nemijlocit al științei, culturii și artei, profilul unui om nou, stăpîn pe destinele sale, constructor conștient al viitorului său luminos.

Totodată, într-o lume confruntată cu probleme grave, marcată de puternice contradicții, conflicte și nesiguranță, președintele României socialiste s-a ridicat cu exemplară hotărîre — inclusiv pe plan științific, ideologic și cultural — împotriva forțelor reacționare, obscurantiste, ce incită la ură între oameni și popoare, la violență politică și militară, punînd în pericol dreptul fundamental al tuturor oamenilor la pace, la viață. Angajînd întreaga națiune în lupta pentru o pace autentică și viabilă în cadrul unei noi ordini economice internaționale, tovarășul Nicolae Ceaușescu dă o strălucită expresie convingerii pe care a afirmat-o dintotdeauna, devenită adevărată deviză a muncii și vieții tuturor oamenilor de știință din patria noastră, că progresul și independența națională, pacea și știința sînt inseparabile.

Recunoașterii excepționalelor merite ale conducătorului partidului și statului nostru li s-a dedicat, de-a lungul anilor, omagiul instituțiilor de știință și cultură, al forurilor academice sau de opinie, al celor mai marcante personalități ale cugetării din întreaga lume. Academii, universități, mari instituții active sau de consacrare în știință și cultură, prestigioase asociații profesionale și factori de înaltă răspundere în politica statelor lumii și a organizațiilor internaționale și-au exprimat în repetate rînduri admirația și prețuirea față de personalitatea și opera tovarășului Nicolae Ceaușescu, conferind președintelui României cele mai înalte titluri și distincții.

Se întregește astfel în conștiința tuturor oamenilor de știință și cultură, a întregii națiuni, imaginea, scumpă tuturor, a revoluționarului luminat, ctitor de țară nouă, om al acțiunii istorice, om de neegalată omenie, eminent om de știință, personalitate proeminentă a lumii contemporane.

Pentru contribuția hotărîtoare a secretarului general al partidului, președintele Republicii, la făurirea civilizației socialiste românești, a destinului nou al României, pentru strălucita activitate teoretică și practică desfășurată în acest spirit revoluționar, în slujba progresului și înfloririi patriei socialiste, a înfăptuirii măreților idealuri de libertate și dreptate socială ale poporului român, a întăririi independenței și suveranității naționale, pentru rolul și contribuția esențială la dezvoltarea colaborării și prieteniei cu țările socialiste, cu toate statele lumii, la cauza păcii și destinderii internaționale, Academia Republicii Socialiste România, exprimînd voința tuturor oamenilor de știință și cultură din țara noastră, a hotărît, într-o impresionantă și emoționantă unanimitate, alegerea tovarășului Nicolae Ceaușescu în calitate de Membru Titular și Președinte de Onoare al Academiei Republicii Socialiste România.

Acțiunea luminată și mobilizatoare a conducătorului nostru iubit în rîndurile și în fruntea Academiei Române vor deschide o eră nouă, de înflorire a importantului factor de cultură și civilizație pe care îl constituie această instituție. Sub înalta sa îndrumare, contribuția Academiei la dezvoltarea creativității tehnico-științifice și cultural-artistice naționale își va improspăta izvoarele, aducînd lumii noastre noi valori, mai multă cunoaștere și bunăstare materială și spirituală.

Consacrînd în cea mai înaltă demnitate academică a României pe cel mai iubit fiu al poporului, ctitorul vremurilor noastre măreție, oamenii de știință și cultură sînt pe deplin conștienți de marile obligații pe care și le asumă, de noua exigență pe care trebuie să o manifeste de acum înainte față de ei înșiși, față de întreaga lor activitate profesională și social-politică. Ne angajăm în fața secretarului general al partidului, președintele Republicii, să fim demni de marea onoare pe care o constituie prezența sa la conducerea supremă a Academiei Române, să muncim mai mult și mai bine pentru a transpune pe deplin în viață înalta sa concepție asupra rosturilor științei în făurirea unei Românii libere, independente și prospere, a societății socialiste multilateral dezvoltate, în înaintarea scumpei noastre patrii spre comunism.

Odată cu încredințarea profundului nostru respect și nețărmurit devotament, adresăm tovarășului Nicolae Ceaușescu cele mai calde felicitări, împreună cu urările noastre, pornite din adîncul inimii, de multă sănătate și activitate rodnică, spre binele poporului român, spre propășirea și gloria României socialiste.

ADUNAREA GENERALĂ A ACADEMIEI
REPUBLICII SOCIALISTE ROMÂNIA

TELEGRAMA ADRESATĂ TOVARĂȘULUI NICOLAE CEAUȘESCU

de participanții la simpozionul organizat de MINISTERUL INDUSTRIEI CHIMICE

Mult iubite și stimate tovarășe Nicolae Ceaușescu,

Participanții la simpozionul omagial „Dezvoltarea industriei chimice românești în Epoca Ceaușescu", își îndreaptă gîndurile și sentimentele lor de nețărmurită dragoste și profundă recunoștință spre dumneavoastră, conducătorul încercat și clarvăzător al partidului și statului nostru, ctitorul României moderne, personalitate proeminentă a vieții politice internaționale, și vă adresează, din toată inima, respectuoase urări de sănătate, fericire și viață îndelungată.

Marile prefaceri și înnoiri din ultimele două decenii, de cînd vă aflați în fruntea partidului și statului, își fac simțită prezența binefăcătoare pe întreg teritoriul țării — în industrie și agricultură, în știință, cultură și învățămînt, pe plan economic, social, edilitar și uman — și sînt inseparabil legate de numele și strălucita dumneavoastră activitate teoretică și practică, pătrunsă de idei novatoare, de spirit revoluționar, de nelimitată încredere în forța de creație a oamenilor muncii, pe care o desfășurați cu dăruire exemplară pentru făurirea socialismului și comunismului pe pămîntul României.

Industria chimică din țara noastră — se arată în continuare în telegramă — a cunoscut în anii socialismului, ca și alte ramuri ale economiei naționale, o dezvoltare fără precedent. Este rodul efortului material și al investiției de inteligență umană pe care partidul și guvernul le-au încorporat în industria chimică pentru a-i conferi atributele unei ramuri de vîrf, de înaltă eficiență. În realizările cu care industra chimică se prezintă astăzi, la împlinirea a două decenii de la Congresul al IX-lea al P.C.R. — eveniment de răscruce în istoria contemporană a României — ca și în perspectivele de dezvoltare în cincinalul 1986—1990 se regăsește pregnant contribuția remarcabilă a tovarășei academician doctor inginer Elena Ceaușescu, eminent om politic și savant de prestigiu internațional, care îndrumă cu înaltă competență cercetarea științifică, îmbogățind în același timp patrimoniul cunoașterii științifice naționale și mondiale cu opere de mare valoare teoretică și practică.

Oamenii muncii din industria chimică vă asigură, mult iubite și stimate tovarășe secretar general, că vor urma cu devotament orientările și indicațiile dumneavoastră luminoase, că, strîns uniți în jurul partidului, centrul vital al națiunii, al dumneavoastră, conducător înțelept și genial strateg al luptei pentru socialism, pace și progres social, vor munci și în viitor cu dăruire și abnegație, în spirit revoluționar, pentru a-și spori contribuția la dezvoltarea economiei naționale, la îndeplinirea Directivelor trasate de Congresul al XIII-lea al P.C.R. și ridicarea patriei noastre pe noi trepte de civilizație socialistă, cultură și prosperitate.

Dinamică și procese calitative în industria chimică pe baza documentelor programatice ale Congresului al IX-lea al P.C.R., a orientărilor și sprijinului direct date de tovarășul Nicolae Ceaușescu, secretar general al partidului

GHEORGHE DINU
ministrul industriei chimice

Dînd expresie unor înalte comandamente și voinței unanime a întregului popor, Congresul al IX-lea a ales în suprema funcție de partid și la conducerea destinelor națiunii pe tovarășul Nicolae Ceaușescu, eminent om politic și militant revoluționar, conducător înțelept și intransigent, personalitate proeminentă a timpurilor noastre. În această perioadă, sub conducerea clarvăzătoare a tovarășului Nicolae Ceaușescu, poporul român a înfăptuit cele mai profunde transformări, a dobîndit cele mai importante realizări din întreaga sa istorie milenară.

Profund recunoscători pentru inestimabila contribuție adusă de secretarul general al partidului la inițierea, elaborarea și transpunerea în viață a tuturor deciziilor care angajează politica internă și externă a partidului și statului nostru, care exprimă interesele vitale ale poporului nostru, pentru toate monumentalele realizări din acești ani de muncă și luptă eroică, adresăm tovarășului Nicolae Ceaușescu omagiul respectuos și sentimentele de gratitudine ale comuniștilor, al tuturor oamenilor muncii din industria chimică.

Președintele țării este prezent în fiecare operă, în fiecare realizare din ultimele două decenii. Practic, nu există domeniu de activitate asupra căruia puternica sa personalitate, gîndirea sa cutezătoare — pildă de cutezanță revoluționară — să nu-și fi pus amprenta. Toate capacitățile moderne de producție de pe platformele chimiei — de la un capăt la celălalt al țării — sînt rodul nemijlocit al politicii științifice de industrializare socialistă, inițiată și călăuzită de președintele țării.

În cadrul vizitelor de lucru efectuate de-a lungul anilor în unitățile de cercetare, în combinatele și întreprinderile chimiei, tovarășul Nicolae Ceaușescu a orientat dezvoltarea industriei chimice, calitatea producției, a indicat și a sprijinit pătrunderea progresului tehnic, a cuceririlor științei în producție, ceea ce a ridicat eficiența activității colectivelor noastre.

*

Progresul realizat de această ramură a economiei naționale s-a materializat prin creșterea producției-marfă de peste 12 ori față de 1965, chimia deținînd în prezent o pondere de circa 21% în totalul industriei românești, în comparație cu 10—11% cu 20 de ani în urmă. În perioada anilor 1966—1983, industria chimică a înregistrat un ritm de creștere medie anuală de peste 13%.

În perioada 1965—1985, s-au alocat fonduri de investiții de peste 247 miliarde lei, ceea ce a determinat o importantă creștere a fondurilor fixe. Astfel, în timp ce volumul fondurilor fixe a fost de 11,26 miliarde lei, în 1965, la sfîrșitul acestui an volumul acestora va fi de peste 228 miliarde lei.

Exportul de produse chimice a crescut în această perioadă față de anul 1965 de peste 26 de ori, iar ponderea valorică a acestor produse în exportul țării reprezintă peste 25% în raport cu 7,6%, în 1965. Nomenclatorul de export al industriei chimice românești s-a îmbogățit cu noi grupe de produse cu grad ridicat de prelucrare și cu valoare unitară mai ridicată, create de Institutul Central de Chimie, dintre care amintim: cauciucul poliizoprenic și polimeri, ciclohexilamină, antidăunători, noi sortimente de fibre sintetice și intermediari, catalizatori, auxiliari textili, îngrășăminte chimice lichide, intermediari pentu medicamente.

Prin orientarea permanentă spre rezolvarea problemelor majore ale activității productive, spre realizarea de tehnologii moderne de înaltă eficiență, care să valorifice la maximum materiile prime și energiile consumate, spre obținerea unor produse de calitate și valoare ridicată, cercetarea chimică românească s-a afirmat și a fost recunoscută atît pe plan intern, cît și pe plan internațional. Realizările dobîndite pînă acum, ca și întreaga concepție a dezvoltării cercetării noastre chimice poartă amprenta remarcabilei activități științifice și organizatorice a tovarășei academician doctor inginer Elena Ceaușescu, a hotărîrii și consecvenței cu care a

orientat munca de cercetare spre soluționarea problemelor prioritare ale industriei chimice. Aceasta se reflectă în preocuparea constantă a Institutului Central de Chimie de a îmbunătăți tehnologiile existente, sub raportul reducerii consumurilor specifice de materii prime și energetice, de a diversifica producția în scopul înlocuirii importurilor cu produse românești.

Lucrările de cercetare fundamentală și aplicativă ale tovarășei academician doctor inginer Elena Ceaușescu au condus la crearea și dezvoltarea unui domeniu de cea mai mare importanță pentru economia națională, chimia polimerilor, concretizat în marile instalații industriale care funcționează la Pitești, Brazi, Timișoara.

Eforturile mari depuse pentru organizarea și dezvoltarea sectorului de cercetare și proiectare, îndrumările directe și atenția deosebită de care a beneficiat acest sector din partea conducerii de partid și de stat au făcut posibil ca astăzi cea mai mare parte din producția industriei chimice să fie obținută în instalațiile realizate pe baza cercetărilor și proiectelor elaborate în țară, îndeosebi în domeniile: materiale plastice, cauciucuri sintetice, îngrășăminte, pesticide, medicamente, detergenți, coloranți, produse clorosodice, domenii hotărîtoare pentru asigurarea progresului material și tehnic în producția industrială și agricolă.

Ca rezultat al valorificării și promovării concepției proprii de cercetare și proiectare, s-a realizat o serie de obiective industriale în străinătate prin livrări complexe, ca, de exemplu: rafinăriile de la Banias — Siria, Zarqa — Iordania, Anatolia — Turcia, Complexul TSP acid sulfuric — acid fosforic de la Homs — Siria ș.a.

Unul dintre criteriile importante în aprecierea nivelului de dezvoltare economică este, după cum știm, volumul producției fizice. Creșteri mai importante s-au obținut, în acești 20 de ani, la produsele de bază, și anume: materiale plastice și rășini sintetice de peste 10 ori, fibre și fire sintetice de 17 ori, medicamente și produse farmaceutice de aproape 9 ori, îngrășăminte chimice, de 13 ori, anvelope de 6 ori, acid sulfuric de 4,3 ori, detergenți de 7,3 ori, lacuri și vopsele de 4 ori.

În această perioadă de timp, punînd în aplicare politica științifică a partidului de industrializare socialistă, sub îndrumarea directă a tovarășului Nicolae Ceaușescu, secretar general al partidului, au fost construite numeroase unități de mare capacitate, utilate la nivelul tehnicii înaintate, au fost dezvoltate și modernizate majoritatea unităților existente. Astfel, au fost conectate la circuitul industrial noi complexe petrochimice pe platformele de la Pitești, Borzești, Ploiești, Rîmnicu-Vîlcea, Teleajen, Midia, Timișoara; combinatele de îngrășăminte chimice de mare capacitate de la Craiova, Tîrgu-Mureș, Turnu-Măgurele, Năvodari, Arad, Slobozia și Bacău; uzinele de fibre și fire artificiale și sintetice de la Săvinești, Brăila, Cîmpulung-Muscel, Popești-Leordeni, Suceava, Dej, Iași, Roman, Vaslui; întreprinderile pentru prelucrarea materialelor plastice de la București, Buzău, Iași, Focșani, Bistrița-Năsăud, Corabia; fabricile de anvelope: Zalău, Drobeta — Turnu-Severin, Caracal; combinatele și întreprinderile de articole tehnice de cauciuc de la București, Pitești, Tîrgu-Jiu, Botoșani; întreprinderile de medicamente din București; dezvoltări la: întreprinderile de antibiotice Iași, „Terapia", Cluj-Napoca; de cosmetice: „Miraj", București; „Farmec", Cluj-Napoca; de coloranți: „Colorom", Codlea; de lacuri și vopsele: „Policolor", București, Sinteza — Oradea; de produse sodice: la Govora, Rîmnicu-Vîlcea și Giurgiu.

O importanță majoră în asigurarea ritmului înalt de dezvoltare a industriei chimice a avut-o faptul că, în ultimele două decenii, s-a lărgit baza de materii prime prin utilizarea de noi resurse, colaborarea cu industria petrolieră constituind baza economică pentru dezvoltarea producției de polimeri, materiale sintetice cu o mare valoare de utilizare.

Pe harta economică a patriei noastre, industria chimică este prezentă azi în toate județele țării, fapt ce ilustrează cu strălucire politica partidului și preocuparea statornică a secretarului general al partidului, tovarășul Nicolae Ceaușescu, privind repartizarea armonioasă, echilibrată a forțelor de producție pe teritoriu, factor de seamă al creșterii nivelului de trai al poporului, al lichidării înapoierii economice și sociale în care au fost ținute în trecut unele zone ale țării.

Posibilitățile chimiei moderne de a obține, prin procese chimice de transformare, o serie de produse care își găsesc o largă utilizare atît ca materii prime sau ca auxiliare în alte industrii, cît și ca bunuri de larg consum pentru populație sau pentru sănătate, au determinat ca aceasta să devină un element important de introducere a progresului tehnic în toate ramurile economiei. La fiecare deceniu, volumul produselor de sinteză organică s-a triplat, industria chimică românească realizînd produse de bază ale civilizației contemporane, ca: fertilizanți, materiale plastice, elastomeri, fibre sintetice, intermediari, medicamente etc.

În acest cincinal se realizează și îmbunătățirea structurii producției pe seama produselor înalt-prelucrate, respectiv printr-o valorificare ridicată a materiilor prime și resurselor naturale ale țării.

Astfel, creşterea gradului de valorificare a produselor petroliere s-a obţinut prin intrarea în funcţiune a noi capacităţi de prelucrare adîncită a ţiţeiului şi realizarea unor instalaţii petrochimice de prelucrare superioară, unde se obţin, începînd din anii cincinalului 1981–1985, produse noi, ca: bisfenol, polipropilenă, noi tipuri de propilenglicol, alchilbenzen liniar, epiclorhidrină, noi tipuri de medicamente şi coloranţi, noi tipuri de cauciucuri: polibutadienic, izoprenic (din fracţia C_5 de piroliză), nitrilic, CAROM 60, cauciuc tribloc-copolimer, fibre şi fire sintetice de calitate superioară ş.a.

Dintre preocupările de bază ale industriei chimice, în ultimele două decenii se menţionează îmbunătăţirea nivelului tehnic şi calitativ al producţiei, reducerea consumurilor de materii prime, de combustibil şi energie şi valorificarea superioară a materiilor prime şi materialelor, creşterea productivităţii muncii şi intensificarea căilor de acţiune pentru reducerea mai accentuată a costurilor materiale.

Aplicarea cu stricteţe a prevederilor noilor programe de îmbunătăţire a calităţii produselor şi de creştere a productivităţii muncii va asigura mărirea eficienţei produselor chimice româneşti la nivelul tehnicii mondiale.

În prezent, *industria de prelucrare a petrolului* din ţara noastră constituie un tot unitar cu industria petrochimică. Interdependenţa acestor industrii, din ce în ce mai strînsă, este materializată prin realizarea de platforme chimice integrate în sistemele de alimentare cu utilităţi, resurse energetice, transpuneri de produse în ambele sensuri, prin aceasta înţelegîndu-se atît asigurarea, din prelucrarea petrolului, a materiilor prime pentru petrochimie, cît şi valorificarea prin includerea în produsele petroliere a unor fluxuri intermediare rezultate din instalaţiile petrochimice.

Pe baza celor menţionate, rezultă că dezvoltareă *prelucrării petrolului* în ţara noastră este marcată de creşterea substanţială a cantităţilor de materii prime pentru petrochimie, care vor trebui să depăşească 10% în acest cincinal.

Programul de chimizare prevede adîncirea prelucrării prin aplicarea unor tehnologii moderne de mare capacitate, cu eficienţă economică superioară, fapt care va permite, chiar în condiţiile diminuării cantităţii de ţiţei prelucrat, creşteri importante la produsele de bază (etilenă, propilenă, benzen, stiren, octanol, fenol, acetonă, DMT etc.)

În privinţa destinaţiei *produselor petroliere pentru chimizare*, se evidenţiază faptul că peste 50% din aceste resurse reprezintă materii prime pentru instalaţiile de piroliză. Procesul de piroliză este în prezent principalul furnizor de produse care stau la baza industriei petrochimice. Întrucît majoritatea produselor cuprinse în acest program sînt derivaţi ai etilenei şi propilenei, prin dezvoltările preconizate s-a urmărit şi realizarea unei structuri a consumului de etilenă şi propilenă cît mai apropiate de tendinţa existentă pe plan mondial.

În ultimii 20 de ani, *petrochimia* s-a impus ca ramură prioritară a industriei chimice, ponderea ei în totalul producţiei chimice crescînd de la mai puţin de 1% în 1965 la peste 24% în anul 1985.

Utilizarea materiilor prime petrochimice: gazele naturale, gazele de rafinărie, precum şi a produselor petroliere a crescut de la an la an tot mai mult, petrochimia devenind marele furnizor de materii prime şi intermediari pentru industriile de fertilizanţi, materiale plastice, cauciucuri sintetice, fire şi fibre sintetice, detergenţi, solvenţi etc.

Din categoria produselor pentru *materiale plastice*, cea mai dinamică creştere o prezintă poliolefinele, datorită punerii în funcţiune în actualul cincinal a instalaţiilor aflate în construcţie pe platformele existente (Combinatul Petrochimic — Piteşti, Combinatul Petrochimic—Brazi) sau la noile combinate petrochimice de la Midia, Timişoara şi Teleajen. Dezvoltările în producţia de polimeri în cincinalul actual au fost orientate, în mod special, spre valorificarea superioară şi diversificarea sortimentelor de produse, în vederea ridicării rentabilităţii la export şi a asigurării necesarului intern de produse cu proprietăţi deosebite şi întrebuinţări specifice.

În contextul dezvoltării generale a chimiei româneşti, industria de sinteză şi cea de *prelucrare a cauciucului* au cunoscut creşteri substanţiale, stimulate, pe de o parte, de asigurarea şi diversificarea bazei de materii prime, iar pe de altă parte, de cerinţele tot mai mari şi variate pe care le ridică celelalte ramuri ale economiei naţionale. În ţara noastră, producţia de cauciuc sintetic a fost de 31 mii t în 1965, urmînd ca anul acesta să crească la 211 mii t.

Ca rezultat al creării şi extinderii cantitative şi calitative a propriei industrii de sinteză a elastomerilor, România a putut să-şi dezvolte capacităţile de anvelope, articole tehnice şi bunuri de consum, restrîngîndu-şi totodată importurile de cauciuc natural şi cauciucuri sintetice şi înscriindu-se în rîndul ţărilor exportatoare de elastomeri şi de produse prelucrate.

Ca urmare a preocupării deosebite a conducerii de partid şi de stat pentru asigurarea continuă a creşterii nivelului de trai al poporului, dezvoltarea producţiei *de fire şi fibre chimice* a constituit o direcţie prioritară în cadrul programelor de dezvoltare a industriei chimice, pentru asigurarea mate-

riilor prime textile și extinderea utilizării lor. În ultimele două decenii, rod al gîndirii și preocupării tovarășului Nicolae Ceaușescu, secretar general al partidului, producția de fire și fibre chimice a cunoscut o dezvoltare de mare amploare. În anul 1984, producția medie de circa 14 kg/locuitor situează România din acest punct de vedere în rîndul țărilor dezvoltate.

Industria de medicamente s-a dezvoltat într-un ritm vertiginos, fiind una dintre ramurile în care importul de tehnologii a fost cu totul neînsemnat, realizările obținute fiind în majoritate rod al creației tehnice românești. Etapele parcurse pînă în prezent au permis formarea unei industrii de medicamente care la nivelul anului 1984 a realizat un număr de peste 800 de sortimente de uz uman, care asigură necesarul stabilit de Ministerul Sănătății în proporție de 95%. Față de 1965, valoarea producției de medicamente și produse farmaceutice va crește anul acesta de aproape 9 ori. De asemenea, s-a reușit să se realizeze în țară tot ce este mai valoros pe plan mondial (tranchilizante, cardiovasculare, antibiotice, chimioterapice, vitamine), să se sintetizeze anual 50—100 substanțe noi originale, biologic-active, să se înregistreze 30—40 brevete anual pentru produse noi și tehnologii originale.

Cunoscîndu-se bine rolul chimizării ca factor de intensificare și modernizare, de sporire a producției agricole, un accent deosebit s-a pus pe dezvoltarea *industriei de îngrășăminte chimice*. În anul 1984, s-a ajuns la un număr de 11 combinate industriale și fabrici, care au produs peste 3 mil. t îngrășăminte chimice. În actualul cincinal, eforturile pentru dezvoltarea producției de îngrășăminte chimice în România, sînt îndreptate spre îmbunătățirea continuă a structurii acestora, a raportului dintre conținutul de azot, fosfor, potasiu; în același timp se va realiza îmbunătățirea sortimentelor destinate tuturor culturilor și se va trece la producția de îngrășăminte cu microelemente. În general, se va da prioritate creșterii producției celor care au un conținut ridicat în substanță activă (ureea și superfosfatul triplu).

Industria de produse anorganice a cunoscut o dezvoltare impetuoasă ca urmare a ajutorului permanent primit din partea conducerii de partid și de stat, prin acordarea unui volum important de fonduri de investiții și de tehnică nouă. În cincinalul actual, fondurile de investiții sînt de aproape 3 ori mai mari decît în cincinalul 1976—1980. Direcțiile principale spre care au fost orientate investițiile alocate se concretizează în noi obiective în vederea obținerii de produse chimice noi la Combinatul Chimic — Giurgiu, Combinatul Chimic — Rîmnicu-Vîlcea, Combinatul Chimic — Tîrnăveni, Întreprinderea Chimică — Turda, Combinatul de Produse Sodice — Govora ș.a. De asemenea, numărul de produse fabricate în instalațiile tehnologice a crescut de la 75, în 1965, la 145, în anul acesta.

Pentru dezvoltarea industriei chimice a fost necesar, în primul rînd, să se dezvolte ingineria chimică, legată direct de cercetarea științifică în acest vast domeniu de activitate. Numărul instalațiilor realizate pe bază de tehnologii și proiecte românești a crescut de peste 10 ori, față de anul 1965.

Caracteristica esențială a perioadei actuale de dezvoltare a industriei chimice din țara noastră o constituie fabricarea cu prioritate a produselor cu înaltă eficiență economică, de sinteză fină și mic tonaj, cu consumuri energetice reduse, precum și a acelor produse care conduc la eliminarea unor importuri, majorarea nivelurilor la produsele înalt-prelucrate și valorificarea lor într-o structură optimă din punct de vedere economic.

Retrospectiva succintă asupra evoluției industriei chimice din ultimele două decenii reliefează, înaltul dinamism al acestui sector și mutațiile calitative ce s-au înregistrat sub impactul revoluției tehnico-științifice, decurgînd din strategia dezvoltării economice elaborată de partidul nostru, din inițiativa și cu contribuția hotărîtoare a secretarului general al partidului nostru, tovarășul Nicolae Ceaușescu și înscrisă pregnant în toate documentele programatice ale partidului nostru, începînd cu Congresul al IX-lea al P.C.R.

Ca și înfăptuirile măreție obținute de poporul nostru în toate domeniile construcției socialiste, realizările din industria chimică reprezintă temei adînc de satisfacție, de mîndrie patriotică, de încredere în forțele creatoare ale clasei muncitoare, ale intelectualității noastre tehnice, ale tuturor oamenilor muncii din patria noastră.

În aceste momente de înălțător patriotism, cînd aniversăm două decenii de la Congresul al IX-lea al partidului, exprimăm întreaga noastră gratitudine și cele mai calde mulțumiri secretarului general al partidului, pentru sprijinul permanent și multilateral pe care îl acordă industriei chimice, în vederea îmbunătățirii continue a activității pe care o desfășurăm. Toți oamenii muncii din industria chimică se angajează în fața tovarășului Nicolae Ceaușescu, secretar general al partidului, să acționeze și în continuare, cu toată hotărîrea și capacitatea de muncă, pentru realizarea exemplară a sarcinilor ce le revin în acest an și în cincinalul 1986—1990, pentru traducerea în viață a hotărîrilor Congresului al XIII-lea al partidului, pentru sporirea contribuției chimiei la dezvoltarea intensivă a economiei naționale, la creșterea bunăstării întregului popor.

GAVRIL MUSCA
GRIGORE POP
RADU GIURCĂ
STELIAN NICULESCU
DOINA IVĂNESCU
ȘTEFAN BRĂGĂREA

Carburanți din biomasă. I. Benzină sintetică — prin conversia catalitică a alcoolului etilic obținut prin procedee cu celule imobilizate

C.Z.: 662.76.075:661.722:66.097.3

Se prezintă bioconversia zaharurilor direct fermentabile din biomasă la alcool etilic cu celule de drojdie viabile imobilizate și conversia catalitică a alcoolului etilic la benzină. Sistemul de bioconversie determină reducerea duratei procesului de la 48 de ore (pentru sistemele discontinue clasice de fermentație) la 3—4 ore, conversia utilă atingînd 95—98% din valoarea maximă teoretică. Transformarea alcoolului etilic la olefine și hidrocarburi aromate se realizează pe bază de zeoliți din clasa mordeniților cu randamente de peste 95% și selectivități ridicate. Bilanțul energetic al conversiei alcoolului etilic 8—10% obținut prin procedeul cu celule de drojdie imobilizate este favorizat, pe de o parte, de utilizarea căldurii degajate în procesul exoterm de conversie, la preconcentrarea pînă la 80% EtOH necesară inițial, iar pe de altă parte, de calitățile deosebite ale catalizatorului.

The bioconversion of directly fermentescible sugars from biomass to ethyl alcohol with viable immobilized yeast cells as well as the catalytic conversion of ethyl alcohol to gasoline is presented. The bioconversion system determines the reduction of the process duration from 48 hours (required by traditional batch systems of fermentation) down to 3—4 hours, the utile conversion reaching 95—98% of the maximum theoretical value. Conversion of ethyl alcohol into olefines and aromatic hydrocarbons is carried out with zeolites from the mordenites class with yields of more than 95% and high selectivities. The energetic balance of biomass conversion to ethyl alcohol (8—10%) conversion, obtained by the process with immobilized yeast cells is favored by the use of the heat resulted from the exothermal conversion process, at preconcentration up to 80% EtOH required and by the special properties of the catalyst.

Представлена биоконверсия непосредственно ферментативных из биомассов сахаров у этилового спирта с живыми неподвижными ячейками дрожжи и по каталитической конверсии этилового спирта у биомассы. Система биоконверсии пределяет сокращение срока процесса от 48 часов (необходимого для классических прерывных систем ферментации) до 3—4 часа, полезная конверсия достигнет 95—98% от максимума теоретического значения. Превращение этилового спирта у олефинов и ароматических углеводородов осуществляется на основе зеолитов из класса морденитов с выходами выше 95% и повышенными селективностями. Энергетическому балансу конверсии 8—10% этилового спирта, полученного методом неподвижных ячеек дрожжи, способствует с одной стороны использование теплоты, выделенной в экзотермическом процессе конверсии-при преконцентрации до 80% EtOH- необходимой первоначально, а другой стороны особенные качества катализатора.

Biomasa vegetală este un purtător potențial de energie, rezultat al stocării radiațiilor solare prin intermediul proceselor de fotosinteză. Principalul argument în favoarea utilizării fitomasei îl constituie caracterul ei regenerabil, energia obținută fiind dependentă în mod direct de recoltele obținute pe suprafața cultivată, precum și de disponibilul de teren agricol afectat. Cantitatea de energie obținută pe o anumită suprafață de teren poate fi suplimentată, fie prin crearea de specii înalt-producătoare prin procedee specifice ingineriei genetice, fie prin accelerarea etapelor și sporirea randamentelor energetice ale procesului de fotosinteză. Deși, cu cîteva secole în urmă, fitomasa — în special lemnul pădurilor — a constituit sursa principală de energie a societății omenești, în stadiul actual de dezvoltare a civilizației umane ea mai poate constitui resursa

Ing. GAVRIL MUSCA, dr. ing. GRIGORE POP, dr. biolog RADU GIURCĂ, dr. biochim. STELIAN NICULESCU, ing. DOINA IVĂNESCU și ing. ȘTEFAN BRĂGĂREA, ICECHIM — București. Institutul de Energetică Chimică și Biochimică.

energetică primordială. Și totuși, chiar dacă la cheltuielile determinate de acțiunile de colectare a biomasei de pe suprafețe întinse de teren se adaugă cheltuieli de transport pe distanțe relativ mari, uneori aceasta constituie o alternativă avantajoasă la purtătorii de energie de origine minerală. Tendința bioenergeticii este de a transforma biomasa în purtători energetici de tip cunoscut și în materii prime pentru industria chimică, astfel încît modificările necesare în celelalte ramuri economice să fie minime.

Bioconversia unor categorii de fitomasă — în mod special a acelora care conțin zaharuri direct fermentabile sau amidon — la alcool etilic, pare să ofere perspective interesante. În anumite țări cu potențial ridicat de producție vegetală, ca Brazilia, s-au elaborat programe naționale, susținute prin importante subvenții centralizate, de producere a alcoolului etilic [1] și de utilizare a acestuia în scopuri energetice, în mod special drept carburant pentru motoarele cu ardere internă. S-a estimat că, pe această cale, Brazilia și-ar putea reduce cu circa 10% importul de țiței. Utilizarea alcoolului etilic drept carburant necesită însă modificări majore ale motoarelor, deci, implicit, investiții mari în rețeaua de distribuție și în sectorul construcției de automobile, care pot deveni prohibitive la scara economiei naționale. Un alt impediment în utilizarea alcoolului etilic drept carburant auto îl constituie puterea sa calorifică mai mică, reprezentînd circa 66% din aceea a benzinei, fapt concretizat fie în micșorarea autonomiei vehiculelor, fie în mărirea corespunzătoare a rezervoarelor de carburant. În consecință, soluția amestecării alcoolului etilic cu benzina și reducerea corespunzătoare a consumului de hidrocarburi de origine petrolieră este mai avantajoasă, fiind mai ușor de adaptat la situația existentă. Utilizarea amestecurilor benzină—etanol în motoarele cu ardere internă este de mult timp cunoscută și aplicată practic, cu condiția ca alcoolul etilic utilizat să fie lipsit de urme de apă. Anhidrizarea alcoolului etilic ridică însă importante probleme economice, deoarece cînd se obține prin procedee biotehnologice concentrația de alcool etilic din mediul fermentat nu depășește 10—12%, ca urmare a fenomenelor de inhibiție pe substrat și produs. Alcoolul etilic formează cu apa un azeotrop cu punct minim de fierbere, astfel încît anhidrizarea sa nu se poate realiza decît cu consumuri energetice ridicate. Acest fapt a făcut ca îmbunătățirea indicatorilor tehnico-economici ai procesului de concentrare a alcoolului etilic brut de fermentație să constituie un obiect de studiu în sine. Au fost analizate procedee de concentrare prin absorbție selectivă [2, 3], procedee perfecționate de rectificare [4], procese cu utilizare de membrane semipermeabile [5], sau extractive [6]. Întrucît consumul principal de energie este localizat la anhidrizarea amestecului azeotrop alcool etilic — apă, perfecționările procedeelor de bioconversie în scopul creșterii concentrației alcoolului etilic la peste 20% nu modifică esențial aspectele economice ale procesului de obținere a alcoolului etilic anhidru [7], chiar dacă aceste perfecționări sînt analizate în vederea construirii de instalații de mare capacitate în vederea obținerii de etanol prin bioconversie.

O rezolvare mai avantajoasă pare a fi transformarea alcoolului etilic în benzină, deoarece căldura degajată în procesul de conversie poate fi avantajos utilizată în faza de concentrare a etanolului. Deși în schema de proces propusă de Whitcraft și colaboratorii [8] bilanțul energetic este deficitar cu 780 kcal/kg etanol, prețul de cost al benzinei obținute din alcool etilic de fermentație este cu aproximativ 8% mai mic decît al alcoolului etilic anhidrizat (99,5%) utilizat drept adaos în carburanții auto. Lucrarea prezintă un procedeu de obținere a benzinei din fitomasă pe baza datelor experimentale obținute în cadrul laboratoarelor de biotehnologie și cataliză din Institutul de Energetică Chimică și Biochimică — București, în care se află în studiu atît procesele moderne de bioconversie ale zaharurilor la alcool etilic — cu celule de drojdie imobilizate — cît și cele de conversie catalitică a compușilor oxigenați la hidrocarburi.

Partea experimentală

a. *Obținerea alcoolului etilic prin bioconversie cu celule de drojdie viabile imobilizate*

Principalele materii prime pentru fabricarea alcoolului etilic de bioconversie sînt zaharoza din sfeclă sau trestie de zahăr și glucoza obținută prin hidroliza chimică și/sau enzimatică a amidonului sau celulozei. Unele subproduse ale industriei alimentare — melasa de la fabricarea zahărului sau zerul de la fabricarea brînzeturilor — constituie de asemenea, materii prime de interes potențial. În tabelul 1 se prezintă produsele care se pot obține pentru cîteva categorii de biomasă în zona de climă temperată și cantitățile de energie primară conținute în produsul principal și în subproduse. Ca plantă energetică, sfecla de zahăr furnizează cea mai mare cantitate de energie la hectar, fiind urmată de porumb cu o producție totală de energie cu 43% mai redusă, apoi de cartof și grîu.

Cantitățile de produse care se obțin prin prelucrarea la alcool etilic a biomasei sînt redate în tabelul 2. Dacă în cazul sfeclei de zahăr extractul brut, care conține hidrați de carbon direct fermentescibili, nu mai necesită o prelucrare ulterioară, în cazul porumbului, sorgului zaharat și topinamburului este necesară scindarea polizaharidelor — amidon, respectiv, inulină — la monozaharide, ceea ce încarcă bilanțurile energetice și tehnologice cu o etapă de obținere a enzimelor aferente și cu o etapă de hidroliză.

Bioconversia monozaharidelor fermentabile obținute prin chimizarea materiilor prime menționate,

Tabelul 1

PRODUSE CARE SE POT OBȚINE DIN CÎTEVA CATEGORII DE BIOMASĂ ÎN ZONA DE CLIMĂ TEMPERATĂ

Categoria de biomasă	Producție, t/ha		Energie furnizată, MJ/ha		Energie totală furnizată	
	produs principal	subproduse	produs principal	subproduse	MJ/ha	%
Sfecla de zahăr	rădăcini 44,2	Capete, frunze 35,5	160 700	71 800	232 500	100
	tuberculi 28,8	—	92 300	—	92 300	40
Cartofi	boabe 4,4	paie 5,7	62 600	14 200	76 800	33
Grîu	boabe 5,1	tulpini 8,2	73 600	57 800	131 400	57
Porumb		coceni 1,3				

Tabelul 2

PRODUSE REZULTATE PRIN VALORIFICAREA LA ALCOOL ETILIC A UNOR CATEGORII DE BIOMASĂ

Materia primă vegetală	Cantitate, kg	Teren necesar, ha	Produse rezultate			
			alcool etilic 100%, kg	bioxid de carbon, kg	borhot furajer, kg/s.u.	furaj verde, kg
Sfecla de zahăr						
— sfeclă	903	0,02	64	50,4	60	350—400
— capete și frunze	270					
Porumb						
— boabe, 60% amidon	235	0,047	64	50,4	56	
Topinambur						
— tuberculi cu 17% hidrați de carbon	910		64	50,4	60	273
Sorg zaharat						
— sorg	1026,7	0,0216	64	50,4	60	

cu celule de drojdii viabile imobilizate, constituie un proces pe cît de spectaculos pe atît de eficient de transformare a hidraților de carbon. Reținînd toate caracteristicile de viabilitate, inclusiv integritatea sistemului enzimatic care determină bioconversia la alcool etilic, celulele microbiene de drojdie au, datorită înglobării în/sau adsorbției pe suporturi inerte, o mobilitate spațială redusă neputînd părăsi sistemul de reacție. În acest mod, concentrația de catalizator activ sporește considerabil, de circa 20 de ori, determinînd o creștere corespunzătoare a vitezei procesului de bioconversie. Afinitatea materialului suport pentru celule microbiene, determinată de interacțiunile Van der Waals între grupările hidroxil de pe membrana celulară și de pe suprafața suportului, induce o modificare locală a microvecinătății biocatalizatorului, concretizată în sporirea concentrației de zaharuri, avînd ca efect adaptarea spontană și forțată a celulelor de drojdie la solicitări osmotice sporite. De asemenea, straturile exterioare de celule capătă un rol protector la acțiunea metaboliților toxici față de celulele din straturile interioare. În consecință, în comparație cu sistemele clasice care utilizează celule libere, productivitatea sistemului sporește considerabil, durata procesului de bioconversie reducîndu-se de la 72 de ore la 3—4 ore. Conversiile utile se apropie de valorile teoretice (95—98%), sistemul devine continuu, susceptibil de automatizare și optimizare prin utilizarea unor tehnici moderne de calcul și programare.

b. *Conversia alcoolului etilic la hidrocarburi*

Catalizatorii realizați la nivel de laborator, pilot și semiindustrial, pe bază de zeoliți de tipul mordeniților ZSM-5, după tehnologii proprii realizează transformarea compușilor organici oxigenați cu randamente de peste 95% și selectivități ridicate la olefine, hidrocarburi aromatice și benzine, la temperaturi de 300—400°C și presiuni de 1—5 atm. Procesul de conversie a alcoolului metilic la olefine și hidrocarburi lichide a fost realizat într-o instalație pilot de capacitate mare, în care procesul de regenerare a catalizatorului se realizează în flux continuu, în reactoare cu strat fluidizat. Bilanțul energetic al conversiei alcoolului etilic 8—10% obținut prin procedeul cu celule de drojdie imobilizate este favorizat, pe de o parte, de utilizarea căldurii degajate în procesul exoterm de conversie la preconcentrarea — pînă la 80% alcool etilic — necesară inițial, iar pe de altă parte, de calitățile deosebite ale catalizatorului.

Rezultate și discuții

Procesele tehnologice de bioconversie a zaharurilor la alcool etilic sînt susceptibile de perfecționări importante, în special prin înlocuirea fermentației cu celule libere de drojdie, cu bioconversia utilizînd celule imobilizate prin înglobare și/sau adsorbție fizico-chimică în granule de compuși macromoleculari) de origine naturală. Avantajul esențial al procedeului îl constituie sporirea productivității maxime a sistemului de la 2 kg alcool etilic/m³ . h (în sistem discontinuu), sau 3,4 kg alcool etilic/m³·h (în sistem continuu) pînă la 28—60 kg alcool etilic/m³.h, deci o reducere de circa 14 ori a volumului instalației. Procesul de bioconversie cu celule de drojdie imobilizate este continuu, ușor de urmărit

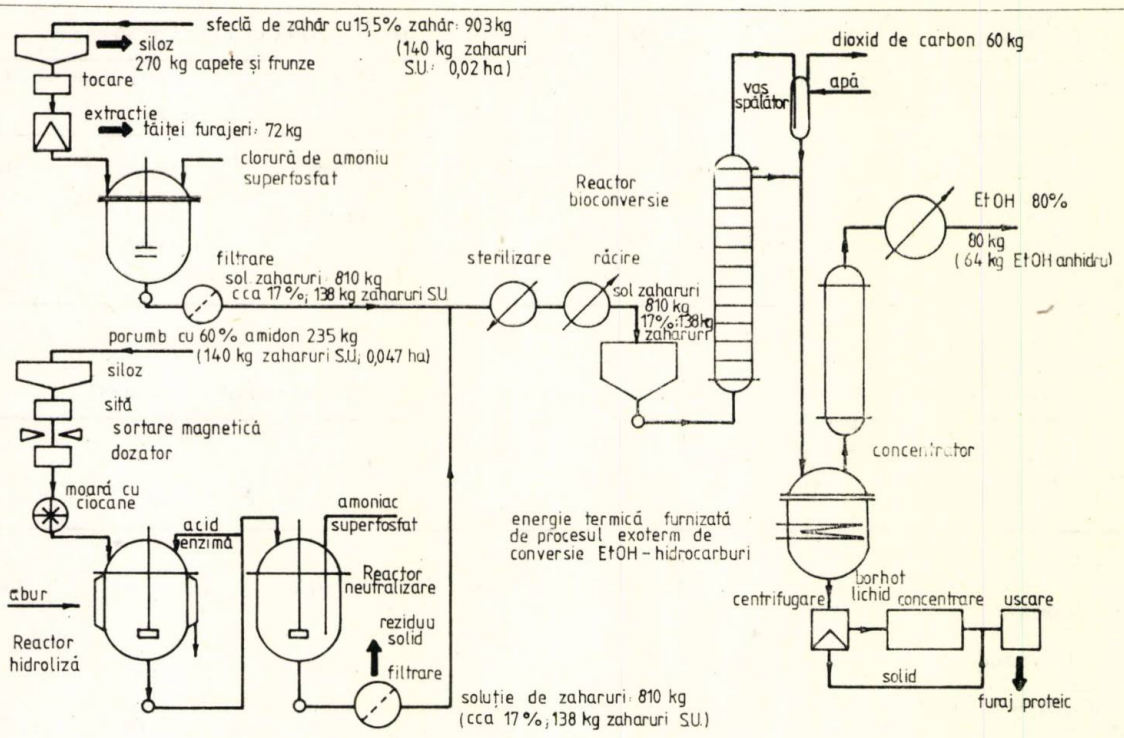


Fig. 1. Schema tehnologică a bioconversiei fitomasei la alcool etilic.

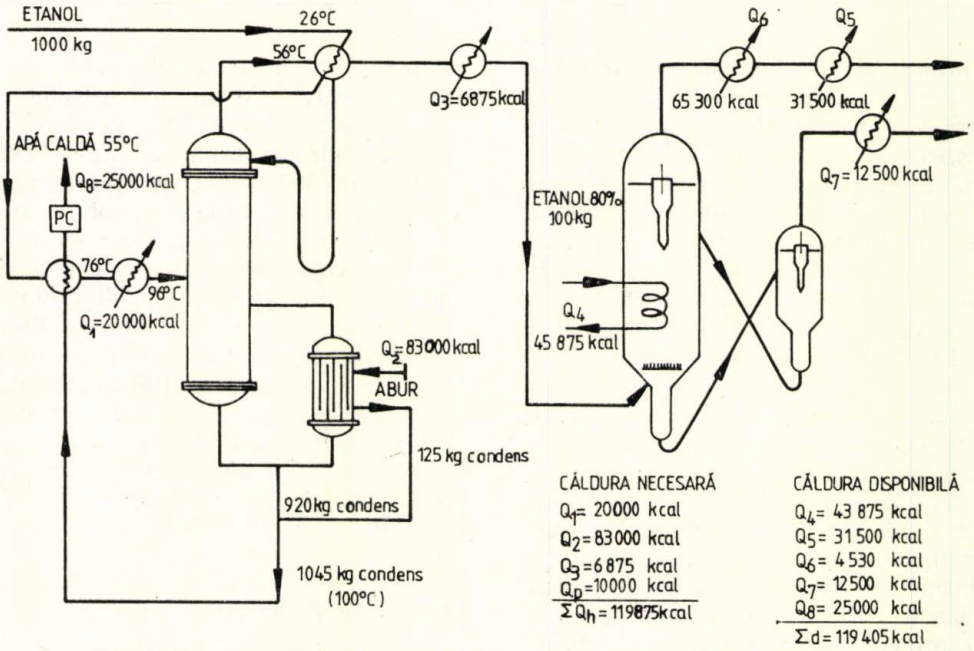


Fig. 2. Bilanțul caloric al instalației de obținere a benzinei din biomasă.

și controlat, fiind susceptibil la automatizare avansată și optimizare cu ajutorul calculatoarelor. Se creează, de asemenea, posibilitatea măririi randamentelor de bioconversie, de la 85% la 95—98%, precum și a măririi concentrației de zaharuri, de la 10% pînă la 20—22%, cu micșorarea corespunzătoare a consumurilor de energie termică la concentrarea ulterioară. Schema de prelucrare a biomasei la alcool etilic este prezentată în figura 1.

Alcoolul cu compoziție azeotropică sau de compoziții subazeotropice, ușor de obținut prin distilare, este transformat în hidrocarburi, prin conversie catalitică. În tabelul 3 sînt sintetizate rezultatele tipice obținute la conversia etanolului pe un catalizator constituit din zeolitul Z-13, cu structură HZSM-5, obținut la scară semiindustrială. Componenta zeolitică a fost înglobată în matrice de alumină, iar conversiile alcoolului etilic în hidrocarburi sînt practic totale, începînd de la temperaturi de 310°C, la viteze spațiale cuprinse între 0,6—1 h^{-1}. Datorită proprietăților de selectivitate a catalizatorului, fracțiunea lichidă a produselor de reacție este consti-

Tabelul 3

REZULTATELE OBȚINUTE LA CONVERSIA CATALITICĂ A ETANOLULUI LA HIDROCARBURI

		Experiența nr.		
		1	2	3
A.	Condiții de lucru			
	— concentrația etanolului, % gr.	93	93	80
	— viteza spațială (ore^{-1})	1,00	0,60	0,59
	— temperatura de reacție, °C	330	310	310
B.	Produse de reacție rezultate, %			
	— fracțiune necondensată	35,00	27,39	22,43
	— fracțiune lichidă organică	21,25	29,25	26,30
	— fracțiune lichidă apoasă	43,75	43,36	51,27
1.	Compoziția fracțiunii necondensate, % gr			
	— hidrogen	0,04	0,04	0,08
	— metan	0,17	0,07	0,03
	— etan	0,87	0,74	0,73
	— etenă	49,95	42,58	60,08
	— propan	8,53	8,74	6,64
	— propenă	9,72	10,15	4,97
	— izobutan	13,42	14,02	14,35
	— *n*-butan	2,84	3,64	2,91
	— butene	8,10	7,79	4,25
	— fracțiune C_5	6,36	12,23	5,96
2.	Compoziția fracțiunii lichide organice, % gr			
	— hidrocarburi alifatice C_5-C_7	56,45	66,14	59,21
	— toluen	4,37		
	— etilbenzen	2,50	2,04	2,23
	— *p*-xilen	7,83	5,30	5,57
	— *m*-xilen	3,15	2,25	3,35
	— *p*-etiltoluen	9,15	8,87	8,78
	— *m*-etiltoluen	5,07	4,70	6,21
	— *o*-etiltoluen	1,71	1,43	1,95
	— pseudocumen	4,53	5,00	4,57
	— aromate C_{10}	3,66	2,83	5,16
	— aromate C_{11}	0,67	0,62	0,12
3.	Compoziția fracțiunii lichide apoase, % gr			
	— etanol	0,45	0,31	0,13
	— apă	99,55	99,69	99,87

tuită din hidrocarburi $C_6—C_{10}$, în intervalul de fierbere a benzinei. Această fracțiune conține, în medie, 60% hidrocarburi alifatice și 40% hidrocarburi aromatice, putînd fi utilizată direct ca benzină auto. Fracțiunea lichidă reprezintă 52—55% din totalul hidrocarburilor formate, dar luînd în considerare *n*-butanul și izopentanul din fracțiunea necondensată, precum și potențialul de izo-C_7,C_8 dat de conținutul de olefine $C_3—C_4$ și izobutan, potențialul de benzină crește la peste 70%. Randamentul în benzină poate fi sporit pînă la 90% raportat la carbon, dacă etena, care reprezintă aproximativ jumătate din hidrocarburile necondensate, este transformată, prin hidratare, în etanol și recirculată sub această formă la faza de conversie catalitică. Schema bilanț a procesului original propus este prezentată în figura 2 și cuprinde faza de conversie a alcoolului etilic astfel obținut la hidrocarburi, împreună cu procesul de hidratare a etenei, aplicat industrial în țara noastră. Benzina obținută are cifra octanică de 98, fără aditivare cu tetraetil de plumb, și un conținut de hidrocarburi aromatice de 25—30%, constituind deci un carburant auto competitiv pe piața mondială.

Bilanțul termic al procesului propus de transformare a biomasei în benzină este caracterizat printr-un grad ridicat de utilizare a energiilor proprii ale proceselor și prin optimizarea energetică a operațiilor tehnologice care determină o cvasiautonomie energetică a schemei de valorificare. În această situație, cheltuielile materiale se reduc la valoarea materiei prime (biomasa regenerabilă) și consumul de catalizatori în cele trei etape de conversie: fermentația alcoolică a zaharurilor, conversia etanol-benzină și hidratarea etenei.

Concluzii

Procesul de transformare a biomasei în carburanți auto realizează conversia biomasei în benzină prin intermediul alcoolului etilic în cadrul unor procedee originale, caracterizate prin autonomei energetică și eficiență economică ridicată. El poate fi aplicat în cadrul unui complex agroindustrial de mari dimensiuni, cuprinzînd cultura de biomasă, instalațiile de transformare a biomasei în benzină și fermele zootehnice aferente, fără a fi condiționate de existența unei surse primare de energie termică.

În cazul culturilor de porumb, necesarul de benzină al țării, de aproximativ 450 000 t/an, poate fi obținut de pe o suprafață de 700 000 ha (circa 4% din actualul teren agricol al R.S.R.), din proces rezultînd și 400 000 t/an furaje cu 28—36% proteine. Dacă cultura selectată pentru complexul agroindustrial este sfecla de zahăr, același rezultat se poate obține de pe 300 000 ha teren arabil, ceea ce reprezintă mai puțin de 2% din actuala suprafață agricolă. Eficiența economică a procesului sporește dacă procesul de conversie catalitică a alcoolului etilic este orientat spre obținerea de materii prime petrochimice: olefine $C_2—C_4$ și hidrocarburi aromatice.

Bibliografie

1. * * * E.C.N. Petrochemicals '79 Suppl., 1979, p. 39.
2. LADISCH, M. și DYCK, K, Science, nr. 205, 1979, p. 898.
3. FANTA, G.F., BURR, R.C., ORTON, O.L. și DOANE, W.M. Science, nr. 210, 1980, p. 646.
4. BLACK, C., Chem. Eng. Prog., 9 nr. 76, 1980, p. 78.
5. GREGOR, H.P. și JEFFRIES, T.W., Gov. Report Ann. Index (S.U.A). 18, nr. 79, 1979, p. 215.
6. LEEPER, S.A. și WANKAT, P.C., Ind. Eng. Chem., Proc. Des. Dev., nr. 21, 1982, p. 331.
7. STANTBERG, P.S., Hydroc. Proc., nr. 10, 1984, p. 27.
8. WHITCRAFT, D.R., VERYKLOS, E.X. și MUTHARASAN, R., IEC, Proc. Des. Dev., 22, 1983, p. 452.
9. REINEFELD, E., WAGNER, P. și WINNER, C., Zuckerindustrie, 105, 1980, p. 25.
10. MUSCA, G., GIURCĂ, R., BRĂGĂREA, S., NICULESCU, S., SĂNDULESCU, C., și MARICA, E.: „Ethyl Alcohol with Immobilized Yeast Cells", G.B./East Europe Center Symposium „Biomass as Energy Source", London, United Kingdom, 15—20 octombrie 1984.

Intrat în redacție 28. II. 1985

OLGA ŞERBAN
FLORENTINA AVRAMESCU
VASILE BĂRBULESCU
GHEORGHE NEDELCU
MARIA MIJA
ELENA RUSE
IOAN V. NICOLESCU

Activitatea catalizatorilor silicofosfatici în reacţia de descompunere a 4-4′-dimetil-1,3-metadioxanului la izopren. II

C.Z.: 541.128:547.315.2

Se prezintă activitatea unui catalizator silicofosfatic în reacţia de descompunere a 4,4′-dimetil-1,3-dioxanului la izopren în raport cu unele condiţii de preparare şi cu parametrii operaţionali. În condiţiile de reacţie stabilite, se obţin un randament de 84% izopren şi o selectivitate de 88%. Regenerarea catalizatorului s-a urmărit prin metoda analizei termice.

The activity of silico-phosphate catalyst in the decomposition reaction of 4,4′-dimethyl-1,3-dioxane to isoprene, was presented as function of reaction conditions and operation parameters. In the established reaction conditions the yield of isoprene is 84% and the selectivity 88%. Catalyst regeneration was followed by thermal analysis method.

Описывается активность кремне-фосфатного катализатора в реакции разложения 4,4′-диметил-1,3-диоксана в изопрен в зависимости от условий приготовления и рабочих параметров. В определенных условиях реакции выход изопрена достигает 84% а селективность 88%. Регенерация катализатора изучалась методом термического анализа.

Pentru descompunerea 4-4′-dimetil-1,3-metadioxanului (DMD) la izopren, s-a studiat o gamă largă de catalizatori solizi acizi, şi anume: fosfaţi ai elementelor din grupa a II-a şi a III-a; acid fosforic depus pe silice coloidală sau silice naturală de tipul diatomitei [1—5].

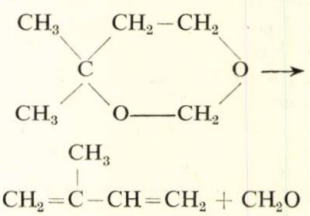
Industrial se utilizează un catalizator pe bază de fosfat de calciu, cu structura hidroxilapatitei, la un raport CaO/P_2O_5 = min. 2,9.

În lucrările efectuate s-au studiat catalizatori pe bază de silicofosfaţi, rezultaţi prin macerarea unei diatomite cu acid fosforic de 85%. Tratamentul termic al produsului rezultat s-a efectuat la temperaturi cuprinse între 500 şi 900°C. Raportul P_2O_5/diatomită a fost de 1,52. În aceste condiţii se formează orto- şi pirofosfaţi de siliciu, după cum s-a arătat prin determinări în IR şi difracţie de raze X, rezultatele fiind prezentate într-o lucrare anterioară [1].

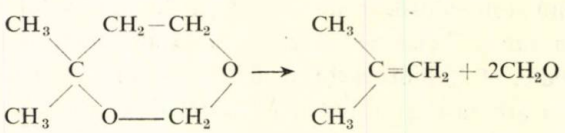
În această lucrare se prezintă o serie de date experimentale privind activitatea catalizatorilor în raport cu unele condiţii de preparare şi cu parametrii operaţionali.

După cum se ştie, procesul de descompunere catalitică a DMD are loc după următoarele reacţii:

1. Reacţia principală:



2. Reacţia secundară:



Selectivitatea specifică a catalizatorilor va fi determinată de conversia maximă a DMD la izopren (reacţia 1) şi minimă la izobutenă (reacţia 2).

Paralel se produc şi alte reacţii secundare care conduc la gudroane şi cocs, care se depun pe suprafaţa catalizatorului, reacţii care vor influenţa selectivitatea globală a catalizatorului.

Rezultate experimentale şi discuţii

Reacţia de descompunere a DMD la izopren a fost efectuată într-un reactor de cuarţ în flux dinamic, cu pat fix de catalizator. S-a utilizat o granulaţie de catalizator de 1,5—2,0 mm, care suprimă fenomenele de difuziune. Analiza produşilor de reacţie s-a efectuat cromatografic, utilizînd o coloană de 4 m lungime şi 3 mm diametru, cu fază staţionară octoil S, pe cromosorb W 60—80 mesh.

Dr. chim. OLGA ŞERBAN dr.chim. FLORENTINA AVRAMESCU, chim. VASILE BĂRBULESCU, dr. chim. GHEORGHE NEDELCU, chim. MARIA MIJA şi prof. dr. doc. IOAN V. NICOLESCU, Institutul Politehnic — Bucureşti. Facultatea de Tehnologie Chimică.

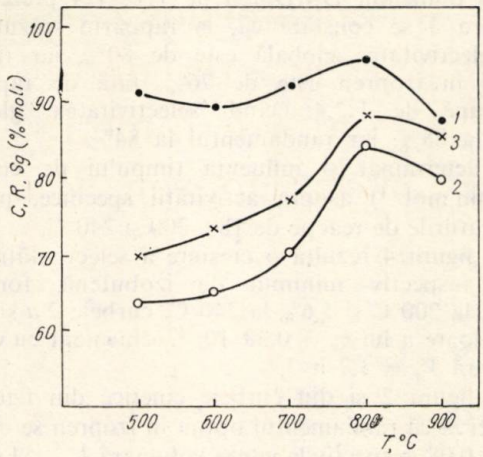


Fig. 1. Variaţia activităţii catalizatorului în funcţie de temperatura de calcinare:
1 — conversia DMD (C); *2* — randamentul (R); *3* — selectivitatea (S_g).

Rezultatele experimentale au fost exprimate sub formă de randament, conversie şi selectivitate (% mol).

Reacţia a fost studiată în funcţie de tratamentul termic al catalizatorului (500—900°C) şi parametrii: temperatură de reacţie (160—240°C), viteză volumară (0,4—4,5 h^{-1}) şi raport volumar DMD/apă (1:1—1:4).

Randamentul (R) în izopren s-a calculat din raportul: izopren/DMD introdus (% mol); selectivitatea globală (S_g) din raportul: izopren/DMD transformat (% mol); conversia (C) din raportul DMD transformat/DMD introdus (% mol); selectivitatea faţă de izobutena formată în reacţia secundară (S_i).

Urmărind variaţia conversiei, randamentului şi a selectivităţii globale a catalizatorului în raport cu temperatura de tratament termic, se observă din figura 1 un maxim la temperatura de calcinare a catalizatorului de 800°C (2 h), cînd se obţin un randament în izopren de 84%, o selectivitate globală de 88% şi o conversie de 95,6%.

La această temperatură de calcinare, s-a arătat, prin spectroscopie în IR şi difracţie de raze X [1], că structura de fază a catalizatorului este caracterizată printr-un raport maxim între orto/piro fosfaţi de siliciu, care asigură activitatea optimă a catalizatorului studiat (tabelul 1).

Tabelul 1

VARIAŢIA PF/FO ÎN RAPORT CU ACTIVITATEA ŞI CU TEMPERATURA DE CALCINARE A CATALIZATORULUI

Nr.	Temp. calcinare, °C	PF/OF*	R, % mol	S_g, % mol	C, % mol
1	500	0,0	63,0	70,0	91,0
2	600	0,11	65,0	73,0	83,0
3	700	0,17	71,0	78,0	92,0
4	800	0,99	84,0	88,0	95,6
5	900	0,73	79,5	85,0	87,5

* PF — Pirofosfat de siliciu; OF — ortofosfat de siliciu.

Influenţa temperaturii de reacţie asupra activităţii s-a determinat în domeniul de 160—240°C, în prezenţa catalizatorului calcinat la 800°C (2 h); viteză volumară $V_v = 0{,}7\ h^{-1}$ şi timp de reacţie 3 h.

Din figura 2 se observă că la temperatura de reacţie de 200°C se obţin valori maxime ale randamentului în izopren independent de variaţia vitezei volumare. Este cunoscut că temperatura optimă de

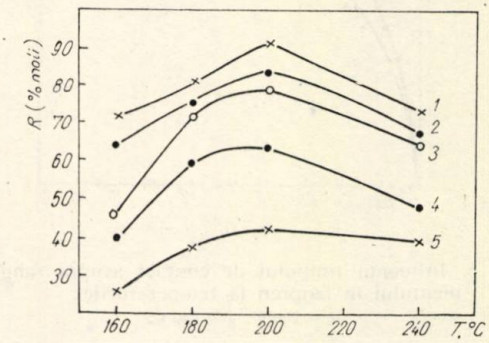


Fig. 2. Variaţia randamentului în izopren în funcţie de temperatura de reacţie şi viteza volumară V_v, h^{-1}:
1 — 0,4; *2* — 0,7; *3* — 1,0; *4* — 1,7; *5* — 3,5

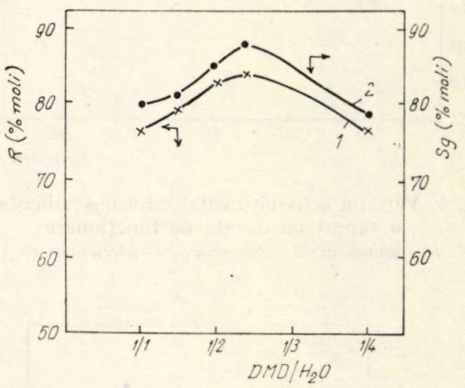


Fig. 3. Influenţa raportului volumar DMD/apă asupra randamentului şi selectivităţii:
1 — randament (R); *2* — selectivitate (S_g).

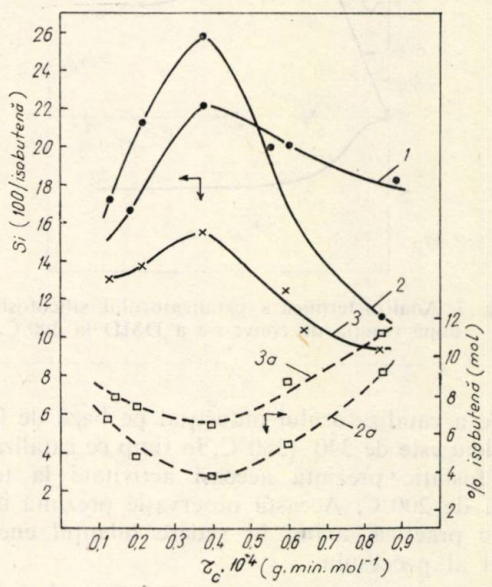


Fig. 4. Influenţa timpului de contact şi a temperaturii de reacţie asupra selectivităţii raportată la izobutenă:
1 — 180°C; *2* — 200°C; *3* — 240°C; *2a* — % izobutenă la 200°C; *3a* — % izobutenă la 240°C.

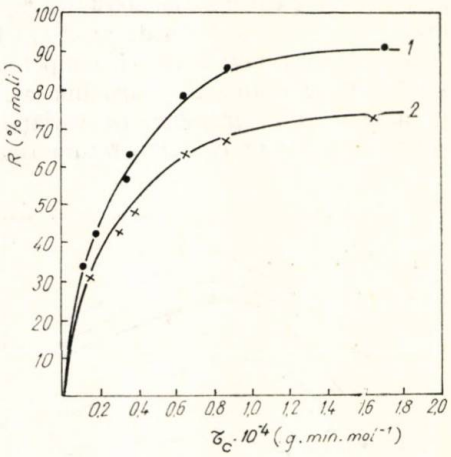


Fig. 5. Influenţa timpului de contact asupra randamentului în izopren la temperaturile:
1 — 200°C; *2* — 240°C.

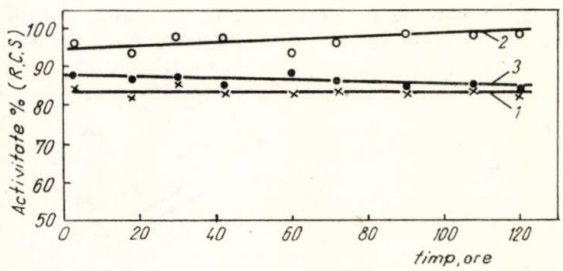


Fig. 6. Variaţia activităţii catalizatorului silicofosfatic în raport cu durata de funcţionare:
1 — randament; *2* — conversie; *3* — selectivitate (S_g).

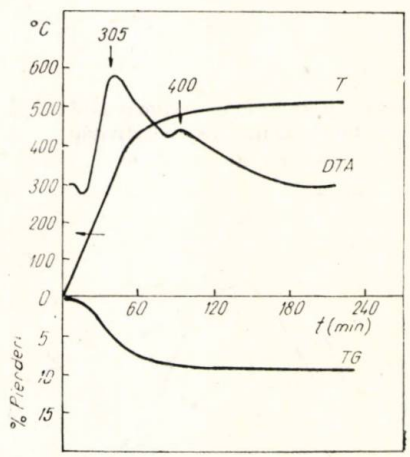


Fig. 7. Analiza termică a catalizatorului silicofosfatic după reacţia de conversie a DMD la 200°C.

reacţie a catalizatorului industrial pe bază de fosfaţi de calciu este de 340—380°C, în timp ce catalizatorul silico-fosfatic prezintă aceeaşi activitate la temperatura de 200°C. Această observaţie prezintă interes pentru practică, avînd în vedere bilanţul energetic global al procesului.

Reacţia de descompunere a DMD la izopren se petrece în prezenţa vaporilor de apă, în scopul reducerii depunerilor de cocs şi gudroane de pe suprafaţa catalizatorului. Din rezultatele experimentale care au cuprins domeniul DMD/apă de 1:1—1:4 prezentate în figura 3 se constată că, la rapoarte scăzute de 1:1, selectivitatea globală este de 80%, iar randamentul în izopren este de 76%, faţă de raportul DMD/apă de 1:2,4, cînd selectivitatea globală creşte la 88%, iar randamentul la 84%.

S-a determinat şi influenţa timpului de contact (τ_c·g.min.mol^{-1}) asupra activităţii specifice, pentru temperaturile de reacţie de 180, 200 şi 240°C.

Din figura 4 rezultă o creştere a selectivităţii specifice, respectiv minimul de izobutenă formată (2,86% la 200°C şi 5,6% la 240°C, curbele 2 *a* şi 3 *a*), la o valoare a lui $\tau_c = 0{,}38 \cdot 10^{-4}$, echivalent cu viteza volumară $V_v = 1{,}7\ h^{-1}$.

Din figura 2 şi din curbele cinetice din figura 5 se observă că randamentul optim în izopren se obţine la $\tau_c > 0{,}08$, respectiv la viteza volumară $V_v < 1{,}0\ h^{-1}$ şi la temperatura de 200°C. Nu se remarcă o corelare între selectivitatea specifică şi randamentul în izopren.

Direcţia secundară a reacţiei (producere de izobutenă) este favorizată de timpul de contact crescut.

După 20 de cicluri de reacţie-regenerare a cîte trei ore, activitatea catalizatorului privind randamentul în izopren este aproximativ constantă, după cum reiese din figura 6.

Regenerarea catalizatorului, inclusiv depunerile cărbunoase, s-au urmărit şi prin metoda analizei termice diferenţiale (fig. 7), în raport cu timpul şi temperatura.

Curba DTA a unei probe de catalizator după reacţia de conversie a DMD la 200°C, timp de 3 h, prezintă un pic exoterm larg în intervalul de temperatură de 200—500°C, cu un maxim la 305°C şi altul la 400°C. Picurile exoterme de pe curba DTA se datoresc combustiei în aer a substanţelor gudronoase depuse pe catalizator, indicînd în acelaşi timp natura lor eterogenă. Pierderile în greutate majoritare se produc pînă la 500°C, în timp de 2 h, după care se înregistrează pierderi nesemnificative timp încă de o oră. Pierderile totale în greutate au fost de 8,4%.

Se menţionează că, în cazul acestei experimentări, după atingerea temperaturii de 500°C, s-a lucrat în regim izoterm. Timpul total de regenerare a fost de 3 ore.

Din lucrare rezultă următoarele concluzii: a) în condiţiile stabilite, la temperatura de reacţie de 200°C, în reacţia de transformare a 4,4′-dimetildioxanului se obţin un randament de 84% izopren, o selectivitate globală de 88% şi o conversie de 95,6%; b) performanţe similare se obţin şi cu catalizatorul industrial pe bază de fosfaţi de calciu, cu deosebirea că temperatura procesului este de 340—380°C, de unde rezultă performanţa interesantă a catalizatorului silicofosfatic pentru reacţia studiată.

Bibliografie

1. NICOLESCU, I. V., ŞERBAN, O., AVRAMESCU, F., FRUNZĂ, L., MĂNĂILĂ, R. şi POP, A. Rev. Chim. 35, nr. 2, 1984, p. 123.
2. MITSUTANI, A. şi HAMAMOTO, J., J. Chem. Soc. Japan, 67, 1964, p. 1 227
3. * * * Brevet S.U.A. nr. 3284534, 1966.
4. OGORODNIKOV, S. K., „Proistvostvo izoprena" Leningrad, 1973.
5. KIO SUNAO şi YASUI A. KIO Brevet Japonia; C.A. 77, 1972, p. 156961q

Intrat în redacţie: 7.XI.1983

RODICA STOICA
ANNE-MARIE ARITON
ANA TOPORAN

Chimizarea uleiurilor vegetale

C.Z.: 665.3

Lucrarea prezintă importanța chimizării uleiurilor vegetale în vederea obținerii de produse oleochimice necesare pentru un număr mare de industrii și în agricultură. Se evidențiază o perspectivă suplimentară pentru diversificarea surselor de materii prime și de valorificare superioară a materiilor prime existente în R.S.R. Se expun date asupra producției mondiale de uleiuri, a evoluției prețurilor acestora, precum și preocupări pentru obținerea de noi surse de uleiuri vegetale.

The importance of chemical processing of vegetal oils with a view to obtain valuable products for many industries and agriculture has been presented. Economical and technological data presented in the article underline the recent preoccupations and trends for new oleochemical products worldwide and in Romania, too, and the importance of developing natural sources of raw materials.

В работе представлено значение химизации растительных масел с целью получить маслохимические продукты, нужные для большого числа промышленных отраслей и в сельском хозяйстве. Подчеркивается перспектива диверсификации сырьевых ресурсов и более эффективного использования существующего в СРР сырья. В работе изложены данные о мировом производстве масер, динамике их цен, а также задачах по получению новых источников растительных масел.

Chimizarea avansată a uleiurilor vegetale, materie primă ieftină cu ciclu scurt de regenerare, a condus la apariția unei noi ramuri industriale, oleochimia, punînd la dispoziția industriei chimice și a altor ramuri industriale produse cu mare valoare de întrebuințare, înlocuind în multe cazuri unele produse petrochimice [1].

În condițiile creșterii prețului la țiței și ale limitării resurselor existente, materiile prime vegetale prezintă un interes din ce în ce mai mare pentru tehnologia chimică organică.

În primele 4—5 decenii ale secolului al XX-lea grăsimile erau utilizate numai în industria alimentară și la obținerea directă de săpunuri, acizi grași și glicerină. După anul 1950, industria grăsimilor cunoaște un moment de concentrare a eforturilor de cercetare, iar din anul 1965 interesul pentru chimizarea grăsimilor crește, utilizările diversificîndu-se continuu, ceea ce a favorizat înlocuirea unor produse obținute din hidrocarburi.

Uleiurile vegetale și grăsimile animale sînt utilizate în următoarele domenii mari ale industriilor de profil chimic:

— industria alimentară, fie direct, fie după o rafinare fizică sau chimică;

— industria chimică de săpun și detergenți, precum și pentru sinteza unor materii prime: acizi grași, alcooli, glicerină, acizi dimeri și intermediari destinați, în principal, sintezei substanțelor tensioactive, și anume:

a) substanțe tensioactive anionice: alchilsulfați, alchiletoxisulfați, uleiuri sulfatate;

b) substanțe tensioactive cationice și amfotere: alchilamine și săruri de amine, săruri cuaternare de amoniu, alchilbetaine, alchilaminoacizi;

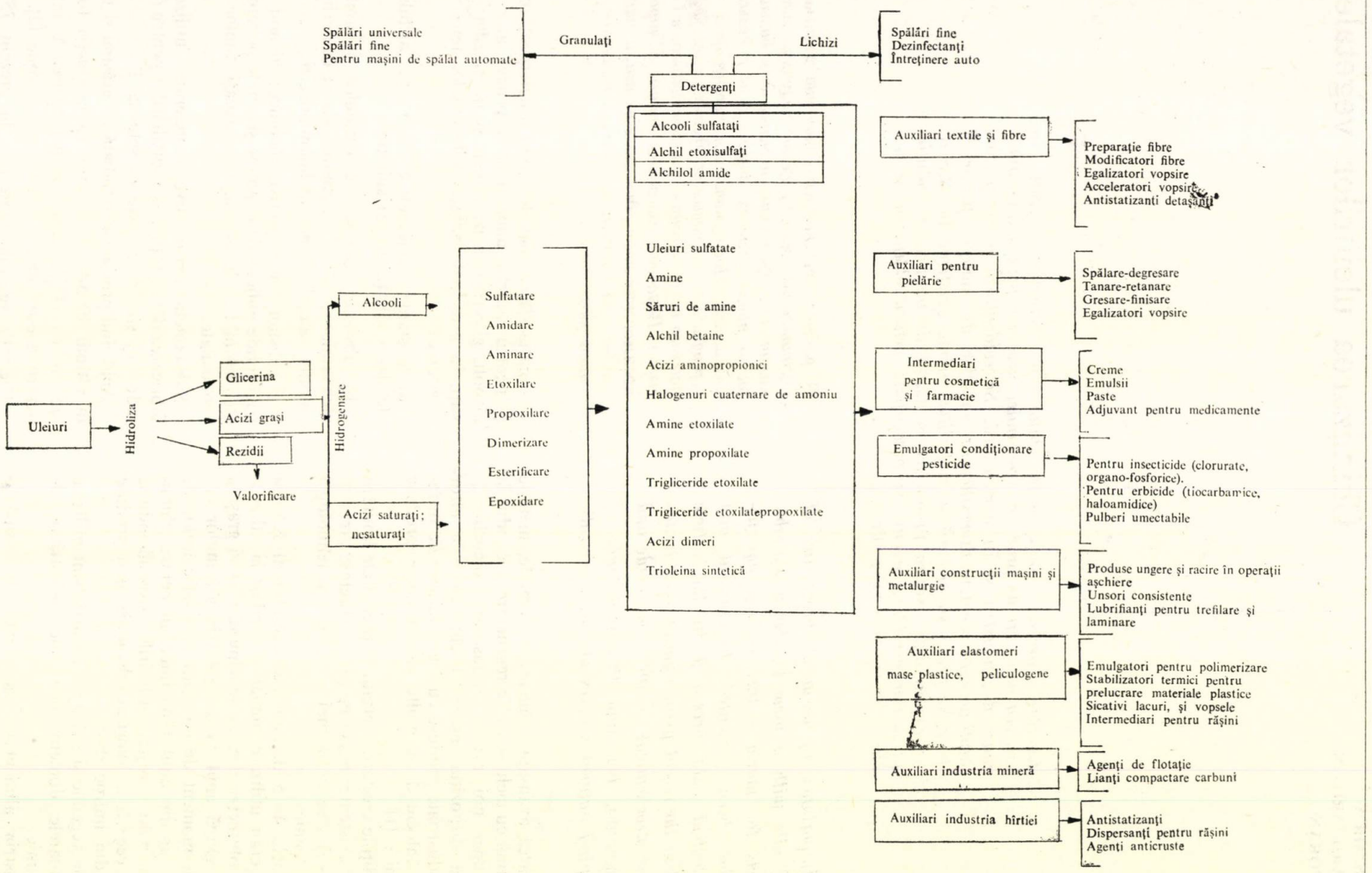
c) substanțe tensioactive neionice: alcooli, acizi, trigliceride polietoxilate, amine și amide polietoxilate, alchilolamide, alcooli etoxipropoxilați, amine etoxipropoxilate.

Substanțele tensioactive enumerate, utilizate la fabricarea detergenților și a auxiliarilor pentru diferite industrii, sînt prezentate în schema 1.

Analizînd producția mondială de grăsimi și uleiuri, în ultimii 10 ani, se observă că producția totală a crescut cu 33%, ceea ce demonstrează interesul pentru aceste materii prime regenerabile [2].

Uleiurile vegetale reprezintă în prezent 75% din producția totală de grăsimi animale și vegetale pe plan mondial și se remarcă orientarea către valorificarea în mai mare măsură a materialelor organice

Dr. ing. RODICA STOICA, ing. ANNE-MARIE ARITON și ing. ANA TOPORAN, ICECHIM—București.



Schema 1. Valorificarea superioară a uleiurilor vegetale.

Tabelul 1

PRODUCȚIA DE GRĂSIMI ȘI ULEIURI VEGETALE ȘI ANIMALE LA NIVEL MONDIAL [4, 5], (mii t)

Uleiuri vegetale	1977/1978	1978/1979	1979/1980	1980/1981	1981/1982	1982/1983
Ulei de soia	10 854	11 696	14 386	12 276	13 823	13 821
Ulei de semințe de bumbac	3 185	3 012	3 204	3 241	3 514	3 540
Ulei de arahide	3 084	3 310	3 071	3 003	3 247	3 171
Ulei de floarea-soarelui	4 723	4 710	5 609	4 695	5 348	5 094
Ulei de rapiță	2 698	3 657	3 421	3 838	3 974	3 977
Ulei de susan	610	655	624	611	689	688
Ulei de șofran	275	326	342	255	251	251
Ulei de măsline	1 591	1 574	1 425	1 840	1 301	1 331
Ulei de porumb	460	466	512	518	525	525
Ulei de nucă cocos	3 181	2 794	3 030	3 325	3 428	3 428
Ulei sîmburi palmier	560	616	670	696	732	732
Ulei de palmier	3 784	4 295	4 812	5 034	5 376	6 376
Ulei de babassu	143	145	128	130	130	130
Ulei de in	907	744	806	696	692	696
Ulei de ricin	327	392	377	389	407	388
Reziduuri ulei măsline	172	146	136	172	132	132
Ulei de tung	95	101	100	90	90	90
TOTAL	36 664	38 652	42 667	40 825	43 673	43 374
Uleiuri și grăsimi de pește și mamifere marine						
Ulei de pește	1 236	1 285	1 284	1 187	1 236	1 190
Ulei grăsime balenă	8	10	10	10	10	10
Ulei grăsime cașalot	58	58	58	58	58	58
TOTAL	1 302	1 353	1 352	1 255	1 304	1 258
Grăsimi animale						
Unt	4 981	4 987	4 989	4 927	4 962	4 962
Untură de porc	3 871	3 941	3 962	3 827	3 804	3 804
Seu	5 527	5 814	6 063	6 047	6 038	6 038
TOTAL	14 379	14 742	15 014	14 801	14 804	14 804
TOTAL GENERAL	52 345	54 747	59 033	56 881	59 781	59 436

obținute prin fotosinteză naturală, respectiv a uleiurilor vegetale, în raport cu grăsimile animale.

În tabelul 1 se prezintă producția de grăsimi și uleiuri vegetale și animale la nivel mondial, între anii 1977 și 1983.

Evoluția producției de uleiuri vegetale pe plan mondial, în ultimii 5 ani, arată o creștere aproximativ constantă a majorității tipurilor de uleiuri care pot fi obținute și la noi în țară: ulei de floarea-soarelui, ulei de soia, ulei de in, ulei de ricin, ulei de porumb, ulei de rapiță. Se remarcă o creștere spectaculoasă a producției de ulei de rapiță și, în special, a uleiului cu conținut scăzut de acid erucic folosit în alimentație, producție care a crescut cu peste 47% în 1981—1982.

Creșterea producției de uleiuri vegetale a fost stimulată de orientarea spre chimizare avansată a acestor materii prime care sînt ieftine și regenerabile, chimizare care conduce la produse oleochimice care le pot înlocui pe cele ce se obțin din hidrocarburi, iar în condițiile actualelor prețuri ale țițeiului și ale limitării resurselor, materiile prime vegetale prezintă prețuri relativ constante [3—5].

În tabelul 2 se prezintă dinamica prețurilor la principalele sortimente de uleiuri vegetale pe plan mondial, între anii 1978 și 1985.

Creșterea spectaculoasă a producției mondiale de uleiuri vegetale și, în special, a utilizării lor în industria chimică se reflectă și în situația din țara noastră printr-o creștere a producției de uleiuri destinate chimizării.

În figura 1 se prezintă repartiția producției de uleiuri vegetale industrializate în R.S.R., pînă la nivelul anului 1990.

Selecționarea plantelor pentru producerea uleiurilor se face pe baza conținutului de ulei din semințe. Conținutul mediu de uleiuri al principalelor culturi din țara noastră variază între 13 și 52%.

În tabelul 3 se prezintă conținutul mediu de ulei în semințele plantelor oleaginoase.

Principalele uleiuri vegetale destinate chimizării în țara noastră sînt: uleiul de floarea-soarelui, uleiul de soia, uleiul de in, uleiul de ricin și uleiul de rapiță.

În tabelul 4 se prezintă compozițiile acizilor grași specifici majorității tipurilor de uleiuri care sînt destinate chimizării pe plan mondial [1, 6, 7].

Uleiurile de floarea-soarelui și de soia sînt preponderent folosite în industria alimentară, dar sînt utilizate și în scopuri industriale, împreună cu uleiul de ricin, in și rapiță.

Tabelul 2

DINAMICA PREȚURILOR ULEIURILOR VEGETALE PE PLAN MONDIAL, $/t [4, 5]

Uleiuri vegetale	1978	1980	1982	1983	1984	1985
Floarea-soarelui	660	551	500—616	675—750	710	630—680
Soia	406	462—508	308—380	618	680	621—693
Ricin	904—975	619—1313	946	950	975	740—1 035
In	540	616—913	560	510	550	560—645
Rapiță	—	—	1 276	1 210	1 220	—
Porumb	800	506	308—500	450—500	480—500	—
Măsline	1 190	—	1 550—1 650	1 410—1 450	1 450—1 500	—
Arahide	—	462	900—1 020	520—900	1 040—1 080	—
Palmier	440	686	528—380	670—690	750—875	—
Sîmburi de palm	—	—	330—350	—	—	—
Cocos	640	825	1 000	910	1 115—1 225	—
Tung	—	1 080	—	945	—	—
Tall	—	155—165	195	—	—	—
Bumbac	—	473	420	310	380—400	—

Tabelul 3

CONȚINUTUL MEDIU DE ULEI ÎN SEMINȚELE OLEOGINOASE

Tipul de semințe	Conținut de ulei, %
Floarea-soarelui	34—47
Soia	13—26
In	35—44
Ricin	50—52
Rapiță	32—45

Creșterea necesarului de derivați oleochimici impune o reconsiderare a dirijării unor cantități suplimentare de uleiuri vegetale spre chimizare, precum și o diversificare a acestei game.

În ultimii ani, există și preocupări de valorificare a unor surse neconvenționale de uleiuri provenite din sectoarele viticol și forestier [8]. Cercetările inițiate la noi în țară în acest sens au ca scop extinderea și intensificarea utilizării fondului de materii prime existente în țară. Pînă în prezent, s-a studiat folosirea, ca sursă de uleiuri industrializabile, a uleiului de jir, uleiului din sîmburi de struguri, uleiului din sîmburi de prune, uleiului din sîmburi de caise, uleiului din semințe de tomate. În tabelul 5 este prezentat conținutul procentual în ulei al acestor sîmburi și semințe.

Din punct de vedere chimic, compoziția acestor tipuri de uleiuri este asemănătoare cu cea a uleiurilor extrase din plante oleaginoase, componenți majoritari fiind acizii C_{16}—C_{18} saturați sau nesaturați.

În tabelul 6 se prezintă compoziția acestor uleiuri denumite „neconvenționale".

Această compoziție, asemănătoare cu cea a uleiurilor din semințe oleaginoase, permite ca uleiurile „neconvenționale" să-și găsească utilizări în industrie, dar datorită cheltuielilor pe care le necesită operațiile specifice obținerii lor, (recoltare, curățire de impurități, concasare, sortare în cîmp electrostatic, extracție, presare), pot deveni prohibitive.

Alegerea unei variante pentru chimizarea acestor uleiuri trebuie făcută judicios, luîndu-se în considerare toate aspectele economice, ținînd cont de faptul că utilizările sînt similare cu cele ale uleiurilor de mare tonaj — floarea-soarelui, soia —, care, sînt mult mai ieftine.

Recentele preocupări pe plan mondial în domeniul oleochimiei se datoresc posibilităților pe care le oferă biotehnologia și industria genetică în domeniul ameliorării unor plante cu rezistență sporită la factorii de mediu, al reducerii timpului de regenerare a unor specii a căror cultivare este economică, eficientă și cu un conținut superior în componente utile.

În S.U.A. și în alte țări, studii recente au dus la descoperirea unei plante oleaginoase denumită cuphea — rezistentă la clima rece —, care produce preferențial acizi grași cu o catenă medie C_{10-12} —, aceștia putînd înlocui acizii grași din cocos [9].

În Malaezia, prin metode de inginerie genetică, s-a reușit să se obțină o creștere remarcabilă a randamentului de ulei la culturile de palmieri.

Se consideră că este important și posibil să fie dezvoltate și la noi în țară cercetări în vederea realizării unor noi tipuri de plante oleaginoase, scopul fiind obținerea de plante îmbogățite în acizi C_{12-14}.

În țara noastră, unitățile de cercetare din cadrul Institutului Central de Chimie, în colaborare cu unitățile industriale, au elaborat unele tehnologii

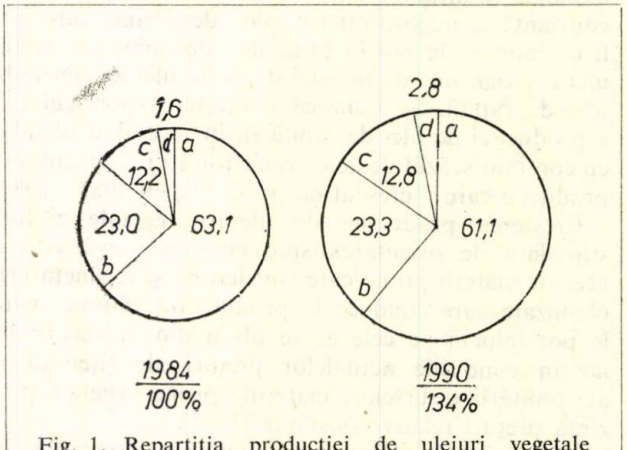


Fig. 1. Repartiția producției de uleiuri vegetale industrializate în R.S.R:
a — floarea-soarelui și soia; *b* — in; *c* — ricin; *d* — rapiță;

Tabelul 4

COMPOZIȚII MEDII ALE ULEIURILOR VEGETALE

Acid gras	Floarea-soarelui	Soia	Germeni de porumb	In	Ricin	Rapiță	Cocos	Palmier	Sîmburi de palmier
Caprilic	—	—	—	—	—	—	8,5	—	4,3
Caprinic	—	—	—	—	—	—	7	—	4
Lauric	—	—	—	—	—	—	48	—	50
Miristic	—	0,1	—	—	—	4	17	1	16
Palmitic	5	8	10	6,5	2	2	9	42	8
Palmitoleic	0,2	0,2	0,3	0,2	—	0,2	0,2	0,3	—
Stearic	3	6	3,5	5,5	1	0,9	2	5,5	2
Oleic	36	22	34	21	5	21	6	41	13
Linoleic	54	52	50	15	3,5	15	2	—	1
Linolenic	—	8	0,7	51	0,3	10	—	10	—
Ricinoleic	—	—	—	—	87	—	—	0,2	—
Arahic	0,6	0,6	0,5	—	0,2	0,6	—	0,3	—
Erucic	—	—	—	—	—	45	—	—	—

Tabelul 5

CONȚINUT MEDIU DE ULEI ÎN SÎMBURI DE FRUCTE, SEMINȚE DE STRUGURI, TOMATE ȘI JIR

Tip de sămînță sau sîmbure	Conținut ulei, %
Semințe de jir	29
Semințe de struguri	25—53
Semințe de tomate	27—33
Sîmburi de prune	6,59
Sîmburi de caise	12,31

de valorificare superioară prin chimizare a uleiurilor vegetale, majoritatea tehnologiilor elaborate fiind transpuse industrial.

Pe baza acestor tehnologii se fabrică materii prime, intermediari și produse finite-auxiliari, cu aplicare în toate domeniile industriale menționate anterior.

Astfel, în prezent, există fabricații industriale de:

— alcooli grași obținuți prin hidrogenarea acizilor grași;

— trioleină sintetică, obținută prin esterificarea glicerinei cu acid oleic [11];

— acizi polinesaturați din ulei de in și din ulei de ricin [12, 13];

— alchilolamide obținute prin condensarea acizilor grași cu etanolamine [14];

— substanțe tensioactive neionice obținute prin polietoxilarea acizilor, a alcoolilor superiori și a trigliceridelor [15];

— uleiuri sulfatate și sulfitate [16, 17];

— alcooli grași sulfatați (sulfatare cu SO_3);

— esteri superiori obținuți prin esterificarea acizilor superiori cu alcooli inferiori, a alcoolilor superiori cu acizi inferiori, a acizilor superiori cu etilenglicol;

— alchilamine secundare și terțiare [18, 19];

— săruri cuaternare de amoniu [20, 21];

— emulgatori pentru pesticide [22];

— trigliceride epoxidate.

Auxiliarii care se realizează prin chimizarea uleiurilor vegetale susțin fabricarea multor produse de mare valoare în majoritatea ramurilor industriale [10].

Eficiența economică a gradului de prelucrare a uleiurilor vegetale în auxiliari este ilustrată prin valoarea factorului de transformare dintre materia primă și produsele finite—auxiliari pentru diferite industrii.

În tabelul 7 se redau prețurile informative ale unor auxiliari pentru diferite industrii, la nivelul anilor 1980—1984. Din datele prezentate rezultă că prețurile cresc de la circa 500—700 $/t pentru ulei, la 1000—3500 $/t pentru auxiliari, ceea ce reprezintă un indice de valorificare a materiei prime de circa 5 ori.

Concluzii

Tehnologiile aplicate industrial, cît și cercetările ce se desfășoară justifică preocupările continue ale specialiștilor din țara noastră din domeniul chimiei, agriculturii și industriei alimentare, privind dezvoltarea producției de uleiuri destinate chimizării și a

Tabelul 6

COMPOZIȚII MEDII ALE ULEIURILOR NECONVENȚIONALE, %

Acid gras	Sîmburi de caise	Sîmburi de prune	Sîmburi de tomate	Sîmburi de struguri	Sîmburi de jir
Palmitic	3,9	4,2	13,0	4—11	5,8
Stearic	1,1	1,2	3—6	2,5—5	2,4
Oleic	68,1	65,1	20—46	12—33	44,1
Linoleic	26,9	29,5	35—60	45—72	37,4
Linolenic	—	—	0—2	0—2	7,5
Arahic	—	—	—	urme	2,8

Tabelul 7

PREȚURI INFORMATIVE PENTRU AUXILIARI DIN DIVERSE INDUSTRII (1980—1984) [4, 5]

Domeniul de utilizare	Prețuri, $/t
Auxiliari textili, fibre	1 075—2 330
Auxiliari pielărie	1 400—2 000
Auxiliari construcții de mașini, metalurgie	1 500—2 800
Auxiliari lacuri și vopsele	1 500—2 000
Emulgatori pentru pesticide	2 000—2 800
Auxiliari cosmetici	2 000—3 500
Dezinfectanți cationici	1 800—2 600

procedeelor de chimizare avansată a acestor materii prime.

În lucrarea de față s-a evidențiat necesitatea chimizării uleiurilor vegetale, astfel încît să se deschidă o perspectivă suplimentară pentru diversificarea surselor de materii prime și de valorificare superioară a materiilor prime existente.

Bibliografie

1. FRANÇOIS, R., Les Industries des Corps Gras," Geneva, 1974, p. 38.
2. * * * Manufacturing Technology Guide, S.U.A., nr. 10, 1981, p. 30, Japan External Trade Organization Soaps and Detergents.
3. * * * European Chem. News., oct. 17, 1983, p. 6.
4. * * * Chemical Marketing Reporter, april. 21, 1982, p. 7; iul. 12, 1982, p. 11; iul. 26, 1982, **222**, p. 11; sept. 13, 1982, **222**, p. 5; oct. 11, 1982, **222**, p. 11; oct. 18, 1982, **222**, p. 11; noiemb. 1, 1982, **222**, p. 11; noiemb. 29, 1982, **222**,, p. 11; ian. 10, 1983, p. 11; ian. 17, 1983, p. 11; ian. 24, 1983, p. 11; ian. 31, 1983, p. 11; febr. 28, 1983, p. 11; mart. 14, 1983, p. 10; mart. 3, 1983, p. 4.
5. * * * Japan Chem. Week, mai 5, 1983, p. 18; iun. 2, 1983, p. 8; aug. 25, 1983, p. 15; oct. 13, 1983, p. 6; oct. 20, 1983, p. 5; dec. 8, 1983, p. 11; mart. 22, 1984, p. 11; mai 24, 1984, p. 5; iul. 26, 1984, p. 7.
6. JOHNSON, J. C. ,,Fatty Acids Manufacture," New Jersey, S.U.A., 1980, p. 421.
7. MARKLEY, K. S., ,,Fatty Acids", Interciense Publishers Inc. New. York, 1974 p. 568.
8. IONESCU, I., BOERU, C., și PLATON, F., Grăsimi alimentare și materii prime pentru industrie". Ed. Tehnică, București 1982.
9. WERDELMANN, B. W., și SCHMIDT, R. D., Fette, Seifen, Anstrichmittel, **84**, 1982, p. 436.
10. ANASTASIU, S. și STOICA, R., Rev. Chim. (București), **32**, nr 8., 1981, p. 779.
11. IORDĂNESCU, R., ARITON, AM., TOPORAN, A., și DUMITRU, N., Brevet R.S.R.; nr. 74313, 1980.
12. IORDĂNESCU, R., ARITON, AM., și TOPORAN, A., Brevet R.S.R. nr. 74208, 1980.
13. IORDĂNESCU, R., ARITON, AM., TOPORAN, A. și DUMITRU, N., Brevet R.S.R. nr. 81721, 1983.
14. STOICA, R., STĂNESCU, G., și ALBRECHT, B., Parf. Cosm. Savon de France, nr. 1, 1971, p. 259.
15. SPIRIDON, A., ALBRECHT, B., COBZARU, L., VINCZE, M., și MUȚIU, C., Rev. Chim. (Bucuresti), **29**, nr. 7, 1978, p. 626.
16. POPA, C., STOICA, R., și DUMITRU, L., Brevet R.S.R., nr. 82311, 1983.
17. STOICA, R., și POPA, C., Brevet R.S.R., nr. 71969, 1979.
18. MARȘEU, M., STANCIU, I., și STOICA, R., Brevet R.S.R., nr. 72522, 1977.
19. MARȘEU, M., STANCIU, I., și DRĂGUȚ, E., Brevet R.S.R., nr. 72523, 1977.
20. MARȘEU, M., LARION, S., și TOMA, C., Brevet R.S.R., nr. 72524, 1977.
21. MARȘEU, M., STANCIU, I., LARION, S., și DRĂGUȚ, E., Brevet R.S.R., nr. 78778, 1979.
22. MARȘEU, M., STOICA, R., TEMMER, I., Brevet R.S.R., nr. 57023, 1971.

Intrat în redacție: 30.IV.1985

recenzii

H. SANIELEVICI și F. URSEANU: **Analize de intermediari aromatici și de coloranți organici.** Ed. Tehnică, București, 1985, 226 pag.

În completare la cele două volume de ,,Sinteze de intermediari aromatici" apărute în aceeași editură în anul 1983, cît și a volumelor anunțate de ,,Sinteze de coloranți organici", lucrarea este utilă celor care lucrează în domeniul chimiei organice de sinteză fină și de mic tonaj, sector aflat în continuă evoluție și extindere. Prin complexitatea proceselor tehnologice de obținere a intermediarilor și a coloranților (materiile prime trec prin mai multe etape de fabricație pînă la obținerea unui produs finit de calitate, care să satisfacă cerințele din ce în ce mai exigente ale beneficiarilor) se impune un control riguros al fabricației pentru optimizarea procesului și încadrarea strictă în consumurile specifice de materii prime și energie.

Volumul structurat în patru capitole, bibliografie și o anexă descrie metodele de efectuare a analizelor cantitative pentru cei mai uzuali intermediari aromatici și coloranți organici.

În primul capitol, sînt prezentate metodele de preparare a unor hîrtii indicatoare de *p*H folosite uzual în laborator și producție, cît și a unor soluții pentru titrări.

În capitolul al doilea, se descriu metodele de analiză cantitativă a intermediarilor aromatici, ca acizii arilsulfonici fără grupe amino în moleculă, acizii 2-naftolsulfonici, acizi antrachinonsulfonici, arilhalogenoderivați, halogeni, arilnitroderivați; determinarea solubilității diverselor substanțe tehnice cu numeroase exemple practice; determinarea aminoderivaților și hidroxiderivaților aromatici și analize diverse.

În capitolul al treilea se prezintă analizele de coloranți organici referitoare la evaluarea acestora, de determinare cantitativă a concentrației coloranților azoici, antrachinonici, de sulf, de determinare a concentrației coloranților prin metode colorimetrice, fotochimice și fotocolorimetrice, de identificare a coloranților și a structurii chimice.

Capitolul al patrulea se ocupă de metodele cromatografice pentru analiza și identificarea intermediarilor aromatici și coloranților cu exemplificări. Sînt descrise metode de cromatografie pe coloană, pe hîrtie și pe strat subțire pentru identificarea unor clase de coloranți, de pigmenți organici, de coloranți de dispersie și de cadă.

La sfîrșitul lucrării se indică bibliografia și se prezintă o anexă cu compoziții de straturi adsorbante și eluenți pentru cromatografierea pe strat subțire a diverselor tipuri de coloranți.

Metodele de analiză descrise în lucrare sau, în unele cazuri, numai schițate de autori și care se referă numai la anumiți compuși se pot extinde și la alte produse similare, atît din domeniul coloranților cît și în alte sectoare înrudite, sau se pot lua ca model pentru elaborarea unor noi metode analitice de determinare a altor substanțe.

Lucrarea este utilă nu numai celor care lucrează în domeniul intermediarilor aromatici și coloranților, dar și unei largi categorii de specialiști, care lucrează în sectorul chimiei organice de chimie fină și de mic tonaj (medicamente, pesticide, auxiliari etc.), din producție, cercetare, proiectare, laboratoare de analiză și control, cît și studenților ce se specializează în domeniul chimiei organice.

C. A. COCIAȘU

DEMETRA DRĂGAN
ADRIAN CARPOV

Microîncapsularea — o nouă formă de condiționare a pesticidelor

C.Z.: 632.95:66.099

Se prezintă stadiul actual al cercetărilor privind condiționarea pesticidelor prin tehnici de microîncapsulare, pe baza datelor din literatură. Sînt evidențiate principalele procedee de microîncapsulare cu aplicabilitate la pesticide, modul de eliberare a substanței active din microcapsule, avantajele utilizării de produse microîncapsulate. Sînt trecute în revistă pesticidele care au făcut obiectul cercetărilor de microîncapsulare respective.

The present stage of the research work regarding the microencapsulation of pesticides, according to the literature data, is described. The main techniques of microencapsulation of pesticides, the way of releasing the active ingredient and the advantages of microcapsule systems are shown. Examples are given to show the variety of pesticides to which microencapsulation was applied.

В работе представлено актуальное состояние исследований в области кондиционирования пестицидов методом микрокапсюляции, на основе литературных данных. Выявляются главные способы микрокапсюляции, применяемые в случае пестицидов, способ освобождения активного вещества из микрокапсюли, преимущества применения микрокапсюлированных продуктов. Делается обзор пестицидов, составляя их предмет исследований микрокапсюляции.

Pe plan mondial, în paralel cu cercetările de dezvoltare de noi pesticide, eforturi susținute sînt îndreptate spre realizarea de noi forme de condiționare care să permită un control dirijat al acțiunii pesticidului, cu asigurarea concomitentă a unor efecte economice și ecologice avantajoase [1].

Condiționarea pesticidelor prin tehnici de microîncapsulare se înscrie în această arie de preocupări, permițînd obținerea unor sisteme cu acțiune lentă și prelungită a substanței active (s.a.), prin utilizarea unor polimeri adecvați [2, 3].

Aspecte generale

Microcapsulele cu pesticide sînt entități discrete, formate dintr-un miez lichid sau solid conținînd s.a., înconjurat de o membrană subțire de polimer (peretele) și au, de regulă, dimensiuni cuprinse în intervalul 1—200 μm. Peretele microcapsulelor, reprezentînd 5—25% gr.; izolează și protejează s.a. din miez de contactul cu mediul ambiant, în cursul stocării. Ca polimeri formatori de perete se pot utiliza polimeri naturali, polimeri naturali modificați chimic sau diverși polimeri sintetici.

În aplicațiile agrotehnice curente se utilizează două tipuri principale de formulări:

— suspensia apoasă de microcapsule, care se aplică pe sol sau vegetație cu echipamente de stropire convenționale;

— pulberea solidă de microcapsule, care este manipulată cu dispozitive speciale de prăfuire.

Procedee de microîncapsulare

Procedeele de microîncapsulare cu aplicabilitate potențială la pesticide pot fi grupate în trei categorii [3—5], și anume:

1. *Procedee de separare de faze*

Formarea microcapsulelor se realizează prin emulsionarea sau dispersarea materialului miez într-o fază continuă, nemiscibilă cu acesta și care conține polimerul formator de perete, dizolvat în prealabil. Prin diverse mijloace (variația temperaturii, folosirea de polimeri incompatibili sau de amestecuri solvent-nesolvent, evaporarea solventului pentru polimer etc.) se realizează separarea fizică a polimerului formator de perete din faza continuă și depunerea acestuia pe particulele fazei disperse.

Procedeele din această categorie sînt, în general, laborioase și necesită instalații de lucru relativ complexe.

Chim. DEMETRA DRĂGAN și chim. ADRIAN CARPOV, Institutul de Chimie Macromoleculară „Petru Poni" — Iași.

2. *Procedee bazate pe reacţii interfaciale*

Se efectuează emulsionarea sau dispersarea materialului miez într-o fază continuă, nemiscibilă cu acesta, şi, apoi, la interfaţa fazelor nemiscibile se desfăşoară reacţia de formare a peretelui polimer, cu participarea unor parteneri de reacţie bi- şi polifuncţionali foarte reactivi, solviţi în prealabil în cele două faze. În acest scop, în mod curent, se folosesc reacţii de policondensare sau de poliadiţie. Se mai poate utiliza şi polimerizarea prin mecanism radicalic sau ionic, la interfaţă, a unor monomeri adecvaţi.

Procedeele de acest tip sînt cele mai avantajoase din punct de vedere economic, deoarece necesită un număr relativ mic de faze de lucru şi instalaţii cu grad de complexitate redus.

3. *Procedee fizice*

Depunerea polimerului formator de perete pe particulele de miez se realizează sub acţiunea unor forţe fizice — interacţiuni electrostatice, dispersare prin centrifugare, extrudere, vaporizare de monomeri în vacuum, urmată de întărirea peretelui microcapsulelor prin diverse mijloace (răcire, interacţiune cu agenţi chimici, extracţie cu solvenţi etc.).

Procedeele de acest tip necesită instalaţii costisitoare, cu un avansat grad de tehnicitate. Totodată, ele nu sînt adecvate pentru preparare de microcapsule cu diametre mai mici de 200 μm.

În tabelul 1 sînt enumerate principalele procedee de microîncapsulare corespunzătoare celor trei grupe de clasificare.

Tabelul 1

PROCEDEE DE MICROÎNCAPSULARE

Denumirea procedeului
I. *Procedee de separare de faze*
a. Separare de faze din medii apoase (coacervare simplă şi complexă) [6].
b. Separare de faze din medii organice [7].
c. Dispersare în topitură [8].
d. Acoperire prin pulverizare şi uscare (Spray-Drying) [9].
e. Acoperire prin pulverizare şi uscare în pat fluidizat. (Fluidized—Bed Spray Coating) [10].
II. *Procedee bazate pe reacţii interfaciale*
a. Procedee de policondensare interfacială [11].
b. Procedee de poliadiţie interfacială cu formarea în situ a reactantului intermediar de tip aminic [12].
c. Procedee de polimerizare la interfaţă [13].
III. *Procedee fizice*
a. Procedeu centrifugal (Multiorifice Centrifugal) [5].
b. Procedee electrostatice [14].
c. Condensare şi depunere de vapori în vid (Chemical Vapor Deposition) [15].

Alegerea procedeului de microîncapsulare a unui anumit pesticid este condiţionată de proprietăţile fizico-chimice ale acestuia şi de domeniul de utilizare, respectiv de mecanismul de eliberare a s.a.

Pentru pesticide hidrofobe, sînt, în general, preferate procedeele bazate pe reacţii interfaciale, deoarece

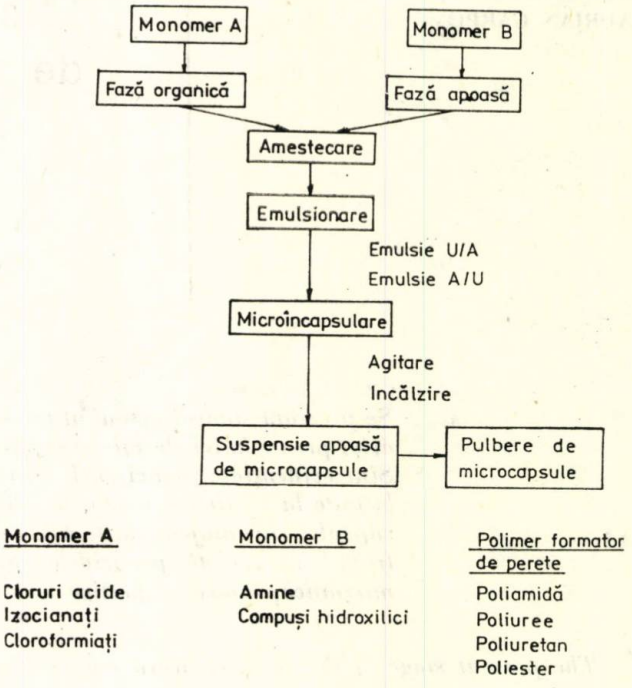


Fig. 1. Schema fluxului tehnologic al procedeelor de microîncapsulare prin reacţii interfaciale.

acestea permit obţinerea produsului finit fie sub forma suspensiei apoase de microcapsule, utilizabilă ca atare, fie sub formă de pulbere de microcapsule, după îndepărtarea printr-o tehnică corespunzătoare a mediului de dispersie apos. De fapt, procedeele bazate pe reacţii interfaciale pot fi astfel conduse încît să permită, după caz, microîncapsularea de pesticide hidrofobe sau hidrofile. Totodată, formarea peretelui microcapsulelor prin reacţii interfaciale reticulante asigură un control mai riguros al distribuţiei după dimensiuni a microcapsulelor şi al porozităţii membranei polimere care formează peretele.

Etapele principale ale procedeelor de microîncapsulare prin reacţii interfaciale sînt prezentate în figura 1.

Eliberarea s.a. din microcapsule

Eliberarea conţinutului miezului microcapsulelor poate fi programată astfel încît să aibă loc numai în condiţiile specifice de aplicare şi cu viteză predeterminată.

În principiu, se pot realiza două tipuri de microcapsule [3]:

— microcapsule cu pereţi semipermeabili (s.a. este pusă în libertate ca rezultat al difuziunii prin membrana polimeră);

— microcapsule cu pereţi impermeabili (s.a. este eliberată ca rezultat al destrucţiei fizico-mecanice, chimice sau microbiene a peretelui).

Deosebit de utilă în practica agricolă se dovedeşte suspensia apoasă de microcapsule cu pereţi semipermeabili, care poate fi diluată cu apă din surse curente, în vederea aplicării, şi care conţine, de obicei, ingrediente specifice destinate îmbunătăţirii aderenţei la vegetaţie. De regulă, produsele conţin 40—60% gr. microcapsule, cu dimensiuni cuprinse între 1 şi 50 μm.

După stropire și evaporarea apei, se produce difuziunea controlată a s.a. prin peretele poros al microcapsulelor.

Mecanismul eliberării controlate a s.a. din microcapsule cu pereți semipermeabili este ilustrat în figura 2 [16].

Viteza de difuziune a s.a. prin membrana polimeră este condiționată, la rîndul ei, de o serie de factori: natura chimică, morfologia și grosimea peretelui microcapsulelor, dimensiunile medii ale acestora, proprietățile fizico-chimice ale s.a., și, în general, ale componentelor miezului, condițiile climatice din perioada aplicării. Unele corelații între factorii enumerați și proprietățile de permeabilitate ale peretelui microcapsulelor sînt prezentate în tabelul 2 [17].

Tabelul 2

FACTORI CARE INFLUENȚEAZĂ PERMEABILITATEA PERETELUI MICROCAPSULELOR [17]

Parametrii care caracterizează	Variația parametrului pentru scăderea permeabilității
1. *Peretele polimer*	
Densitate	Creștere
Cristalinitate	Creștere
Grad de orientare a macromoleculelor	Creștere
Reticulare	Creștere
Adaos de plastifianți	Scădere
Materiale de umplutură (ingrediente inerte)	Creștere (condiționat)
Solvenți folosiți la obținerea filmului polimer	Folosire de solvenți buni.
Parametrul de solubilitate.	La extremitatea opusă celui pentru materialul—miez, în scara parametrilor de solubilitate.
2. *Microcapsulele*	
Dimensiune	Creștere
Grosimea peretelui	Creștere
Configurație	Cît mai apropiată de forma sferică
Conformație	Pe cît posibil mai regulată.
Tratări ulterioare (reticulări, aglomerări)	După caz.
Acoperiri multiple	După caz.
3. *Mediul ambiant*	
Temperatura	Scădere
Diferența de presiune (între interiorul și exteriorul microcapsulelor)	Scădere.

Pesticide microîncapsulate

Condiționarea prin tehnici de microîncapsulare este indicată, îndeosebi, pentru pesticidele cu toxicitate ridicată și/sau persistență redusă în mediul ambiant. Tabelul 3 (anexă) oferă o privire de ansamblu asupra gamei diverse de antidăunători care au făcut obiectul unor astfel de cercetări.

După cum rezultă din tabelul 3, în afara unor pesticide de uz curent în practica agricolă (insecticide organo-fosforice, insecticide de tip piretroid, erbicide tiocarbamice), tehnicile de microîncapsulare își găsesc și unele aplicații speciale. Un domeniu de mare

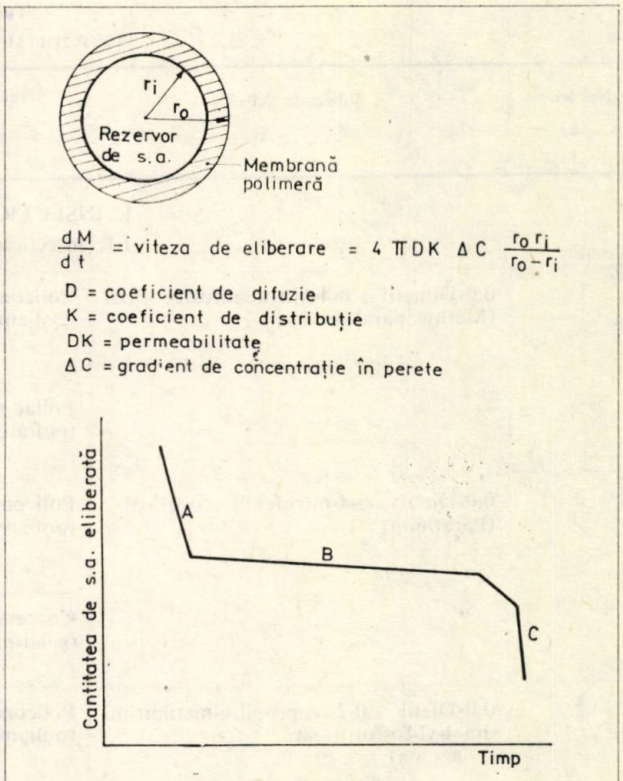


Fig. 2. Eliberarea controlată a s.a. din microcapsule cu pereți semipermeabili. Curba A — inițial eliberare rapidă, datorită migrării s.a. în membrană, în cursul stocării; curba B — eliberare constantă (difuziune controlată); curba C — eliberarea rapidă pe măsură ce rezervorul de s.a. se apropie de epuizare (dependentă de concentrație).

nteres este cel al condiționării așa-numitelor insecticide de a III-a generație, produse scumpe, înalt-specifice, cu persistență redusă, pentru care, din considerente economice, este esențială stabilirea unei viteze controlate de eliberare a s.a. la locul de aplicare.

Rezultate promițătoare au fost obținute prin microîncapsularea următoarelor categorii de produse:

a) *insecticide hormonale: feromoni, în special atractanți sexuali [56, 57], amestecuri de feromoni și agenți sinergici [58, 59], inhibitori de feromoni [60, 61], hormoni juvenili și alți regulatori de creștere [53, 62—64] etc.;*

b) *insecticide microbiene (insecticide vii): bacterii — Bacillus thuringiensis [65], viruși de tip polyhedrosis [63, 66], fungi, protozoare și nematode parazite [63, 64].*

Microîncapsularea de pesticide, în scop aplicativ, a fost abordată de o serie de firme străine, cu cercetări inițiate de circa două decenii. Unele firme comercializează, de cîțiva ani, produse microîncapsulate (Pennwalt Corp., Stauffer Chemical Co.), în timp ce altele se găsesc în stadiul definitivării experimentărilor biologice extinse și al studiilor de marketing în vederea lansării pe piață a unor astfel de produse (I.C.I. Ltd., Hoechst A. G., Monsanto Co., etc.). Este semnificativ și faptul că, în ultimii ani, majoritatea firmelor producătoare de pesticide au recurs la tehnici de microîncapsulare în scopul condiționării unor produse proprii (tabelul 3). Unii producători de pesticide au preluat ca atare, în baza cumpărării

Tabelul 3

PESTICIDE MICROÎNCAPSULATE

Nr. crt.	Substanța activă	Procedeul utilizat (polimerul formator de perete)	Forma de prezentare a produsului; denumire (produs comercial)
1	2	3	4
	I. INSECTICIDE		
	I.1. Insecticide organo-fosforice		
1	0,0-Dimetil + 0-4-nitrofenilfosforotioat (Methyl parathion)	Policondensare-poliadiție interfacială (poliamidă-poliuree)	Suspensie apoasă de microcapsule PENNCAP-M [11, 18]
		Poliadiție interfacială (poliuree)	Suspensie apoasă de microcapsule [19]
2	0,0-Dietil + 0-4-nitrofenilfosforotioat (Parathion)	Policondensare-poliadiție interfacială (poliamidă—poliuree)	Suspensie apoasă de microcapsule PENNCAP-E [11, 18]
		Coacervare complexă (gelatină—gumă arabică)	Suspensie apoasă de microcapsule [20]
3	0,0-Dietil + 0-2-izopropil-6-metilpirimidin-4-yl-fosforotioat (Diazinon)	Policondensare-poliadiție (poliamidă-poliuree)	Suspensie apoasă de microcapsule KNOX OUT [11, 22]
		Coacervare complexă (gelatină — gumă arabică)	Pulbere de microcapsulare [23]
		Coacervare complexă (gelatină — gumă arabică și/sau alt polimer anionic)	Suspensie apoasă de microcapsule Pulbere de microcapsule [24]
4	0,0-Dietil + S-etiltiometilfosforoditioat (Thimet, Phorate)	Policondensare-poliadiție interfacială (poliamidă-poliuree)	Suspensie apoasă de microcapsule [21]
		Policondensare interfacială (poliamidă)	Pulbere de microcapsule [25]
5	(±)-0-etil + S-feniletilfosfonoditioat* (Fonofos)	Poliadiție interfacială (poliuree)	Suspensie apoasă de microcapsule DYFONATE [26]
6	7-Clorbiciclo(3,2,0)-hepta-2,6-dien-6-yl dimetil fosfat* (Heptenophos)	Poliadiție interfacială (poliuretan-poliuree)	Suspensie apoasă de microcapsule [27]
7	S-1,2-bis(etoxicarbonil)etil 0,0-dimetilfosforoditioat (Malathion)	Policondensare-poliadiție (poliamidă-poliuree)	Suspensie apoasă de microcapsule [11, 28]
		Coacervare complexă (gelatină — gumă arabică)	Pulbere solidă de microcapsule [29]
		Poliadiție interfacială (poliuree)	Suspensie apoasă de microcapsule [30]
8	(Z)-2-Clor-1-(2,4,5-triclorfenil)vinil-dimetilfosfat (Tetrachlorvinphos, Gardona, Rabond)	*a)* Coacervare complexă (gelatină-polimer hidrofil anionic) *b)* Separare de faze din medii organice [acid poli(dl-lactic)]	Pulbere de microcapsule [31, 32]
9	0,0-Dietil α-cianobenziliden-amino-oxifosfonotioat* (Phoxim)	Coacervare complexă (gelatină—gumă arabică sau alt polimer anionic)	Suspensie apoasă de microcapsule [33]

(Tabelul 3 continuare)

1	2	3	4
10	(S-Clormetil + 0,0-dietilfosforoditioat (Chlormephos)	Poliadiţie interfacială (poliuree)	Suspensie apoasă de microcapsule [19]
11	0,0-Dietil + S-2-etiltioetilfosforoditioat (Disulfoton)	Poliadiţie interfacială (poliuree)	Suspensie apoasă de microcapsule [34]
12	2,2-Diclorvinildimetilfosfat (Dichlorvos, DDVP)	Separare de faze din medii organice + coacervare complexă (perete compozit: polimer sintetic + gelatină-gumă arabică)	Pulbere de microcapsule [35]
13	0-2-Dietilamino-6-metilpirimidin-4-yl-0,0-dimetil fosforotioat* (Pirimiphos methyl)	Policondensare-poliadiţie (poliamidă-poliuree, poliuree)	Suspensie apoasă de microcapsule ACTELLIC M [36]
14	0-6-Etoxicarbonil-5-metil-pirazol-(1,5-α)-pirimidin-2-yl-0,0-dietilfosforotioat* (Pyrazophos)	*a.* Poliadiţie interfacială (Poliuretan-poliuree)	Suspensii apoase de microcapsule [27, 37]
15	0,0-Dietil-0-1-fenil 1,2,4-triazol-3-yl-fosforotioat* (Triazophos)	*b.* Acoperire prin pulverizare şi uscare (Spray-drying) (polivinil alcool)	Pulberi aglomerate de microcapsule [27,37]
	I.2. Insecticide de tip piretroid		
16	(RS)-3-alil-2-metil-4-oxociclopent-2-enyl (1RS)-*cis*, *trans*-crizantemat (Allethrin) + agenţi sinergici	Coacervare complexă (gelatină—gumă arabică şi/sau alt polimer anionic)	Pulbere de microcapsule [38]
17	Piretroide naturale (esteri ai acizilor crizantemic şi piretric) (Premium Pyrocide) + stabilizatori UV, antioxidanţi şi agenţi sinergici)	Polidaţie interfacială (poliuretan-poliuree)	Suspensie apoasă de microcapsule [39]
18	3-Fenoxibenzil (1RS)-*cis*, *trans*-3-(2,2-diclorvinil)-2,2-dimetil ciclopropan carboxilat* (Permethrin, NRDC 143)	Coacervare complexă (gelatină — gumă arabică şi/sau alt polimer anionic)	Pulbere de microcapsule [40]
	I.3. Alte insecticide		
19	S-Metil N-(metilcarbamoiloxi)tioacetimidat* (Methomyl)	Poliadiţie interfacială (poliuree)	Suspensie apoasă de microcapsule [41]
20	1-Naftil-metilcarbamat (Carbaryl, Sevin)	Coacervare complexă (gelatină — gumă arabică)	Pulbere de microcapsule [42]
21	1,1,1-Triclor-2,2-bis-(4-clorfenil)etan (p,p-'DDT) + nicotină	Coacervare complexă (gelatină — gumă arabică şi/sau alt polimer anionic)	Pulbere de microcapsule [43]
	I.4. Regulatori de creştere		
22	Izopropil-E,E-11-metoxi-3,7,11-trimetil-2,4-dodecadienoat (ZR-515, Zoecon)*		Suspensie apoasă de microcapsule ALTOSID-SR [63]
23	6,7-Epoxi-3,7-dimetil-1-[3,4-(metilendioxi)-fenoxi]-2-nonenă (RO-20-3600, Hoffmann-La Roche)	Poliadiţie interfacială, cu formarea in situ a reactantului aminic (poliuree)	Suspensii apoase de microcapsule [26]
		Extrudere + spray — drying (grăsimi + lianţi speciali)	Pulberi granulate [53]

(Tabelul 3 continuare)

1	2	3	4
		I.5. Feromoni	
24	(*Z*)-9-Tetradecenilacetat + stabilizatori UV şi antioxidanţi	Poliadiţie interfacială (poliuree)	Suspensii apoase de microcapsule [54]
25	(*Z*,*E*)-9,11-Tetradecadienilacetat + stabilizatori UV şi antioxidanţi		
		I.6. Microorganisme	
25	Bacillus thuringiensis	Coacervare complexă (gelatină — gumă arabică şi/sau alt polimer anionic)	Pulbere de microcapsule [55]
		II. ERBICIDE	
		II.1. Erbicide tiocarbamice	
27	S-Etil-di-izobutiltiocarbamat* (Butylate) + agent de protecţie (R 25788)**	Poliadiţie interfacială, cu formarea in situ a reactantului aminic (poliuree)	Suspensii apoase de microcapsule SUTAN [12, 26, 44, 45]
28	S-Etildipropiltiocarbamat* (ETPC) + agent de protecţie (R 25788)		ERADICANE [12, 26, 44, 45]
29	S-Propildipropiltiocarbamat* (Vernolate) + agent de protecţie (R 25788)		SURPASS [12, 26, 44, 45]
30	S-2,3-Dicloralildiizopropiltiocarbamat* (Di-allate)	Poliadiţie interfacială (poliuree)	Suspensii apoase de microcapsule [46]
31	S-2,3,3-Tricloralildiizopropiltiocarbamat* (Tri-allate)		
		II.2. Derivaţi de acetanilidă	
32	2-Clor-2',6'-Dietil-N-(metoximetil) acetanilidă* (Alachlor)	Poliadiţie interfacială (poliuree)	Suspensii apoase de microcapsule [46]
33	N-(Butoximetil)-2-clor-2',6'-dietilacetanilidă* (Butachlor)		
34	2-Clor-N-izopropilacetanilidă* (Propachlor)		
		II.3. Derivaţi ai acidului fenilacetic	
35	2-sec-Butil-4,6-dinitro-fenilacetat* (Dinoseb acetate)	Poliadiţie interfacială (poliuretan-poliuree)	Suspensie apoasă de microcapsule [27]
		II.4. Derivaţi de toluidină	
36	α,α,α-Trifluor-2,6-dinitro-N,N-dipropil-*p*-toluidină (Trifluralin)	Policondensare-poliadiţie interfacială (poliamidă-poliuree)	Suspensie apoasă de microcapsule [47]
		II.5. Derivaţi de uree	
37	3-(4-Izopropilfenil)-1,1-dimetiluree (Isoproturon)	Policondensare-poliadiţie interfacială (poliamidă-poliuree)	Suspensie apoasă de microcapsule [19]

(Tabelul 3 continuare)

1	2	3	4
	III. FUNGICIDE		
38	1,1'-Bifenil (Bifenil)	Policondensare interfacială (poliamidă)	Suspensie apoasă de microcapsule [48]
39	2,6-Dimetil-4-tridecilmorfolină* (Tridemorph)	Acoperire prin pulverizare și uscare (Spray-drying) (polivinilpirolidonă)	Pulbere aglomerată de microcapsule [49]
	IV. ACARICIDE		
40	2-(4-*Terț*-butilfenoxi) ciclohexil-prop-2-ynyl sulfit* (Propargite)	Acoperire prin pulverizare și uscare (Spray-drying) (polivinilalcool)	Pulbere aglomerată de microcapsule [50]
	V. RODENTICIDE		
41	5-(α-Hidroxi-α-2-piridilbenzil)-7-(α-2-piridilbenziliden)-biciclo-(2,2,1)-hept-5-ene-2,3-dicarboximidă (Norbormide)	Separare de faze din medii organice (acetoftalat de celuloză)	Pulbere de microcapsule [51]
42	3β,6β-6-Acetiloxi-3-(β-D-glucopiranoziloxi)-8,14-dihidroxibufa-1,20,22-trienolidă (Scilliroside)	Separare de faze din medii organice (etilceluloză)	Pulbere de microcapsule [52]

* s.a. este realizată și microîncapsulată de aceeași firmă producătoare;
** R 25788 = N,N-dialil-2,2-dicloracetamidă, produs care mărește selectivitatea erbicidului față de buruieni.

de licențe, procedeele de bază elaborate de firme cu activitate de pionierat în domeniu (tabelul 1), în timp ce alții investesc importante fonduri bănești în cercetări tehnologice pentru realizarea de variante de procedee de microîncapsulare cu performanțe tehnice superioare.

În general, de la apariția primului brevet de microîncapsulare și pînă la lansarea pe piață a produsului microîncapsulat sînt necesari circa zece ani de cercetări complexe, multidisciplinare, între care experimentările biologice și studiile toxicologice la diferite etape ocupă un loc important.

Avantaje ale microîncapsulării pesticidelor

Conform metodologiei convenționale de control al dăunătorilor prin folosire de agenți chimici, în cazul pesticidelor cu persistență redusă în mediul ambiant, sînt necesare aplicații frecvente și/sau doze excesiv de ridicate de s.a., ceea ce presupune risipă de materiale și manoperă, cost ridicat al tratamentelor, poluare crescută a mediului ambiant, riscuri de intoxicare sporite pentru operatorii care efectuează tratamentele, efecte secundare negative asupra florei și faunei utile.

Spre deosebire de formele uzuale de condiționare (concentrate emulsionabile cu solvenți organici, granule impregnate), pesticidele microîncapsulate pot asigura o eliberare lentă și aproximativ constantă a s.a., permițînd un efect echivalent la doze de aplicare mai reduse și în condițiile menținerii unui nivel adecvat, dar relativ scăzut de pesticid, pentru o durată de timp convenabilă.

Din acest mod specific de acțiune a s.a. microîncapsulate derivă o serie de avantaje practice importante:

a. *Protecție superioară și utilizare eficientă a produselor nepersistente*

Microîncapsularea reprezintă o modalitate adecvată de protejare față de agenții mediului ambiant a produselor sensibile la oxidare, la radiații ultraviolete și la alți factori de degradare. Acest efect de protecție poate fi accentuat prin adaosuri de antioxidanți și de stabilizatori UV pentru s.a. și pentru peretele microcapsulelor, permițînd utilizarea mai economică a unor produse scumpe — insecticide de tip piretroid, feromoni, microorganisme [39, 53—55]. De asemenea, se conturează preocupări de reglare a eficacității în combatere prin microîncapsularea de amestecuri sinergetice [38, 39]. Totodată, ca rezultat al microîncapsulării, se reduc pierderile de s.a. prin volatilizare, antrenare cu apă sau biodegradare. De exemplu, concentratul emulsionabil pe bază de EPTC + agent de protecție asigură un control eficient asupra buruienilor numai dacă este încorporat în sol, cu mașini speciale, imediat după aplicare, în timp ce produsul ERADICANE (EPTC + agent de protecție, microîncapsulat) nu este afectat de întîrzieri de 8—24 ore la încorporarea în sol [70].

b. *Prelungirea duratei de acțiune și reducerea dozei de aplicare a s.a.*

În general, testele de laborator și de cîmp au evidențiat eficacități reziduale superioare în cazul produselor microîncapsulate, comparativ cu formele convenționale de condiționare. În consecință, este posibilă o extindere a intervalului de timp dintre două aplicații succesive. De exemplu, la doza de 1,1 kg s.a./ha, produsul PENNCAP-M (Methyl parathion microîncapsulat) a asigurat o mortalitate de 100%, pentru

gărgărița și viermele bumbacului (Anthonomus grandis, Heliothis zea), la șapte zile, respectiv de 72% după 10 zile de la tratament. Folosind concentrat emulsionabil, s-au obținut mortalități de 60% după 3 zile și de 16% după 5 zile, fiind necesară repetarea tratamentului. Chiar la o concentrație superioară (0,28 kg s.a./ha), concentratul emulsionabil s-a dovedit ineficace după 7 zile de la tratament [67]. Efecte similare au fost obținute cu insecticidele Diazinon [68], Chlormephos [19], Pirimiphos methyl [69], Methomyl [41] sau cu erbicidul EPTC [70] etc. Așadar, ca rezultat al protecției superioare și al extinderii perioadei de control, îndeosebi în cazul pesticidelor nepersistente, este posibilă o reducere substanțială a cantității de s.a. în aplicații, cu menținerea unor valori ridicate ale eficienței în combatere.

În unele cazuri, se dovedește utilă și amestecarea unor pesticide microîncapsulate cu pesticide aflate în formulări convenționale, în vederea echilibrării convenabile a efectelor de combatere imediată și de persistență crescută [20].

c. *Reducerea nivelului de pesticid în mediul ambiant*

Extinderea duratei de control, reducerea dozei de s.a. într-o aplicație individuală și a numărului total de aplicații au ca efect o diminuare a cantităților de pesticide care se introduc în mediul ambiant, comparativ cu formulările de pesticid neprotejat. Totodată, ca rezultat al reducerii concentrației de s.a. pe unitatea de suprafață tratată, pesticidele microîncapsulate pot oferi o protecție mai bună a entomofaunei utile și pot preveni sau întîrzia instalarea fenomenelor de rezistență la insecticide, în cazul unor insecte dăunătoare. Măsurători ale concentrației de pesticid în aer, la diverse intervale de timp de la tratament, în aplicații de interior cu Diazinon [68] sau în aplicații de cîmp cu Methyl parathion [73], sub formă de concentrate emulsionabile și de suspensii apoase de microcapsule KNOX OUT și PENNCAP-M, au indicat valori considerabil mai mici în cazul produselor microîncapsulate, îndeosebi în primele ore și zile de la tratament. Totodată, în experimentări de cîmp, la aplicarea suspensiilor apoase de microcapsule cu echipamente de stropire convenționale, s-a constatat o reducere substanțială a derivei pe orizontală și verticală, comparativ cu concentratele emulsionabile. Aceste fapte demonstrează că folosirea de produse microîncapsulate asigură o protecție mai bună a mediului ambiant sub aspectul poluării cu pesticide.

d. *Reducerea toxicității față de mamifere*

Reducerea substanțială a toxicității față de mamifere este unul dintre efectele cele mai spectaculoase obținute prin microîncapsulare. De regulă, se modifică încadrarea în grupa de toxicitate a produsului microîncapsulat, comparativ cu s.a. necondiționată sau aflată într-o formă convențională de condiționare. De exemplu, toxicitatea orală și dermică, față de șoareci și iepuri, a produsului PENNCAP-M (DL_{50} oral acut $\cong$ 100 mg/kg, DL_{50} dermic acut $\geqslant$ 1200 mg/kg) reprezintă doar 10% din valorile corespunzătoare determinate la concentratul emulsionabil pe bază de Methyl parathion (DL_{50} oral acut = 10 mg/kg, DL_{50} dermic acut = 100 mg/kg) [67]. Scăderea toxicității globale ca rezultat al microîncapsulării are o serie de efecte pozitive notabile: diminuarea riscurilor de intoxicare prin inhalare și contact direct cu pielea, efecte iritante reduse asupra ochilor și mucoaselor, premise certe de utilizare în tratamente de interior (sere, adăposturi pentru animale, locuințe) a unor pesticide cu toxicitate ridicată în formele obișnuite de condiționare etc.

e. *Reducerea fitotoxicității*

Efectul de reducere a fitotoxicității face posibilă utilizarea unor pesticide microîncapsulate în culturi la care alte forme de condiționare a s.a. au acțiune nocivă asupra vegetației tratate. Fenomene de fitotoxicitate severă au putut fi reduse considerabil sau complet înlăturate prin utilizarea s.a. sub formă microîncapsulată, în cazul insecticidelor Methyl parathion — la combaterea unor dăunători ai mărului [71], Methomyl în cultura bumbacului [41], Pirimiphos ethyl — la tratarea semințelor de grîu de iarnă [72] etc.

f. *Efecte toxice dirijate*

În general, prin selectarea unor polimeri adecvați pentru peretele microcapsulelor și prin modificări corespunzătoare ale proprietăților acestuia, se poate realiza o manifestare a efectelor toxice doar atunci cînd se realizează condițiile prielnice preconizate pentru eliberarea s.a. Astfel, insecticidele DDT și BHC microîncapsulate în pereți de gelatină puternic reticulați, practic nepermeabili pentru s.a., acționează doar ca toxice stomacale. Pînă la distrucția peretelui microcapsulelor în tubul digestiv al insectelor, este prevenită orice acțiune toxică de contact [74]. Sub formă microîncapsulată, insecticidele Dimilin și Rabond au permis obținerea unor efecte interesante și utile de combatere a muștei de bălegar (Musca domestica L.) în sălile de muls. Microcapsulele, ingerate de vaci o dată cu hrana sînt eliminate ca atare în dejecții, unde insecticidul își manifestă activitatea asupra muștei și a larvelor acesteia [75].

Formulări care asigură o întîrziere considerabilă a manifestării efectului toxic au fost obținute prin includerea microcapsulelor conținînd insecticidele Mirex și Permethrin în momeli speciale, destinate combaterii furnicilor roșii (Solenopsis saevissima), insecte care aduc mari prejudicii pe teritoriile Americii de Sud și în sudul S.U.A. Sub formă de granule mici, produsele sînt transportate de insectele lucrătoare în mușuroi și își exercită efectul toxic abia în momentul cînd peretele microcapsulelor se dizolvă sub acțiunea secrețiilor emanate de furnica-matcă în procesul hrănirii sale [76, 77].

Realizarea de microcapsule care asigură viteze foarte reduse de eliberare a s.a. au permis aplicații utile în silvicultură, folosind Diazinon microîncapsulat la combaterea unor dăunători ai pădurilor de pini, pentru perioade de peste 80 de zile [23] sau aplicații cu Carbaryl microîncapsulat, ca insecticid acvatic, în combaterea larvelor de țînțari [42].

g. *Mascarea gustului și mirosului neplăcut*

Mascarea gustului și mirosului neplăcut facilitează combaterea unor dăunători cu produse iritante și

urît mirositoare în stare neprotejată. Astfel, microîncapsularea unor rodenticide (Warfarin, Norbormide, α-cloraloză, trifosfură de zinc) cu polimeri enterosolubili a permis o creştere substanţială a cantităţilor de rodenticide ingerate din momeli [78, 79].

h. *Schimbarea stării de agregare „aparente" şi rezolvarea unor probleme de incompatibilitate*

Condiţionarea sub formă de pulberi solide a unor pesticide lichide sau semisolide la temperatura ambiantă permite manipularea acestora ca produse solide (pulberi, granule). Datorită învelişului polimer protector, substanţe incompatibile în amestecuri fizice obişnuite pot fi folosite sub formă de amestecuri stabile de microcapsule, atît în suspensie apoasă, cît şi sub formă de pulberi solide. Aceste amestecuri prezintă interes pentru experimentarea unor sisteme de combatere mixtă.

Dezavantaje ale microîncapsulării pesticidelor

Singurele dezavantaje ale tehnicilor de condiţionare a pesticidelor prin microîncapsulare par să fie legate de dificultăţile în asigurarea unei reproductibilităţi calitative riguroase a şarjelor de microcapsule şi de preţul de cost relativ ridicat al produselor astfel realizate. Primul aspect poate fi rezolvat prin perfecţionări de ordin tehnic aduse instalaţiilor de sinteză şi prin utilizarea unui personal de înaltă specializare. Al doilea aspect, mai controversat, presupune aprecieri de ordin economic privind efectele de combatere imediată a dăunătorilor agricoli şi consecinţele de lungă durată ale tratamentelor convenţionale, prin metode chimice, asupra mediului ambiant.

Cercetări de microîncapsulare de pesticide în ţară

Studii experimentale vizînd condiţionarea de pesticide prin microîncapsulare au fost iniţiate la Institutul de Chimie Macromoleculară „Petru Poni" din Iaşi. Cercetările au vizat elaborarea unor procedee de microîncapsulare adecvate bazei de materii prime existente şi aplicabile la pesticidele utilizate sau propuse pentru utilizare în ţară. Dintre acestea au fost experimentate — Disulfoton, Malathion, Dimethoate, Buthylate, DDVP, Trifluralin, Metolachlor, Decamethrin, Pirimiphos methyl. Produsele realizate, sub formă de suspensii apoase de microcapsule cu pereţi semipermeabili, au făcut obiectul unor experimentări biologice preliminare, la unităţi de cercetare specializate ale Academiei de Ştiinţe Agricole şi Silvice şi Ministerului Sănătăţii. Aceste experimentări, corelate cu aspectele tehnologice de sinteză a produselor şi cu studii toxicologice corespunzătoare, sînt în curs de definitivare, în vederea selectării sortimentelor de produse cu potenţiale aplicaţii în condiţiile agrotehnice specifice ţării noastre.

Concluzii

1. Realizarea de pesticide microîncapsulate cu calităţi adecvate şi utilizarea corespunzătoare a acestora poate genera efecte avantajoase sub aspect economic şi ecologic.

2. Condiţionarea prin microîncapsulare poate avea ca rezultat extinderea domeniului de aplicaţii ale unei anumite s.a., ca rezultat al modificării mecanismului de eliberare a acesteia şi reintroducerea în practica aplicaţiilor curente a unor pesticide respinse din cauza neajunsurilor legate de manipulare, caracteristici de toxicitate, condiţii specifice de aplicare sau de formulare a s.a.

Bibliografie

1. LEWIS, H. şi COWSAR, D. R., „Principles of Controlled Release Pesticides", in: Controlled Release Pesticides ACS Symposium Series 53, Washington D. C., Ed. Scher, H.B., 1977, p. 1.
2. SLIWKA, W., Angew, Chem. Int. Ed. **14**, 1975, p. 539.
3. SCHER, H. B., „Microencapsulated Pesticides" in: Controlled Release Pesticides ACS Symposium Series 53, Washington D. C., Ed. Scher, H.B., 1977, p. 126.
4. FLINN, J. E. şi NACK, H., Chem. Eng., **74**, 1967, p. 171.
5. GOODWIN, J. T. şi SOMMERVILLE, G. R., Chem. Technology, **4**, 1974, p. 623.
6. GUTCHO, M. H., „Microcapsules and other Capsules", Noyes Data Corporation, Park Ridge, New Jersey, 1978, p. 3—22.
7. REYES, Z., Brevet S.U.A. nr. 3173878, 1965.
8. HERBIG, J. A. şi HANNY, J. F., Brevet S.U.A. nr. 3161602, 1964.
9. MACAULAY, N., Brevet S.U.A. nr. 3016308, 1962.
10. HALL, H. S. şi HINKES, T. M., „Air Suspension Encapsulation of Moisture-Sensitive Particles using Aqueous Systems" in: Microencapsulation. Processes and Applications, Ed. Vandegaer, J. E., Plenum Press, New York, 1973, p. 145.
11. VANDEGAER, J. E., Brevet S.U.A. nr. 3577515, 1971.
12. *** Brevet Anglia nr. 1371179, 1973.
13. BRYNKO, C., Brevet S.U.A. nr. 2969330, 1961.
14. BERGER, B. B., MILLER, C. D. şi LANGER, G., Brevet S.U.A. nr. 3208951, 1965.
15. JAYNE, W. M., Jr., „Microencapsulation by Vapor Deposition" in: Microencapsulation. Processes and Applications, Ed. Vandegaer, J. E., Plenum Press, New York, 1973, p. 103—113.
16. BAKER, K. W. şi LONSDALE, H. K., Chem. Technol, **5**, 1975, p. 668.
17. FANGER, G. O. „Microencapsulation. A Brief History and Introduction" in: Microencapsulation. Processes and Applications; Ed. Vandegaer, J. E., Plenum Press, New York, 1973, p. 1.
18. CANTILLI, P. A., Brevet Dtsch. Offen. nr. 2722973, 1977.
19. GRABER, G., CHATENET, B. şi PELLENARD, PH., Brevet Dtsch. Offen. nr. 2855065, 1977.
20. SIEBEL, J., Brevet Dtsch. Offen. nr. 2017808, 1971; nr. 2207440, 1973.
21. SANTO, J. E. şi VANDEGAER, J. E., Brevete S.U.A. nr. 3492380, 1970; nr. 3624248, 1971.
22. VANDEGAER, J. E. şi MEIER, F. G., Brevet S.U.A. nr. 3464926, 1969.
23. KONO, M., TSUCHIDATE, M. şi KITAGAKI, T., Brevet Japonia nr. 7748180, 1977 (C.A., **88**, 1978, 116361 q).
24. KATO, H., ABE, H. şi TATEMICHI, H., Brevet Japonia nr. 7562878, 1975 (C.A., **83**, 1975, 127543 j); nr. 7599969, 1975 (C.A., **83**, 1975, 197830 p).
25. FUYAMA, H. şi TSUJI, K., Brevet Japonia nr. 78100175, 1978 (C.A., **90**, 1979, 67757 d).
26. SCHER, H. B., Brevet Dtsch. Offen. nr. 2312059, 1973; nr. 2706329, 1977.
27. HEINRICH, R., FRENSCH, H. şi ALBRECHT, K., Brevet Dtsch. Offen. nr. 2757017, 1979; nr. 3020781, 1981.
28. VANDEGAER, J. E., Brevet Franţa nr. 1427085, 1966.
29. FOGLE, M. V. şi MCGOWAN, G. E., Brevet S. African nr. 7002725, 1970.
30. DRĂGAN, D. şi CARPOV, A., Brevet R.S.R. nr. 76732, 1981; nr. 76748, 1981.
31. MILLER, R. W. şi BEROZA, M., Brevet S.U.A. nr. 3830914, 1974.
32. JAFFE, H., Brevet S.U.A. nr. 4272398, 1981.
33. BOEMER, B., SCHNOERING, H., SCHMIDT, R. şi NIESSEN, H. J., Brevet Dtsch. Offen. nr. 3016189, 1981.
34. DRĂGAN, D. şi CARPOV, A., Brevet R.S.R. nr. 73829, 1980.
35. OKADA, Y., IGARASHI, Y. şi WATANABE, K., Brevet Dtsch. Offen. nr. 2815139, 1978.
36. MARRS, G. J. şi DEIGHTON, J. M., Brevet Dtsch. Offen. nr. 2518507, 1975.
37. FRENSCH, H., HEINRICH, R. şi ALBRECHT, K., Brevet Dtsch. Offen. nr. 2805106, 1979.
38. SIEBEL, J., Brevet Dtsch. Offen. nr. 2411373, 1975.
39. BARBER, L. L., Jr., LUCAS, A. S., şi WEN, R. Y., Brevet Dtsch. Offen. nr. 2615646, 1976.
40. PHILLIPS, F. T., „Controlling the Persistence of Insecticides with Special Reference to Microencapsulation" in: Proc. BCPC Symposium-Persistence of Insecticides and Herbicides, 1976, p. 217.
41. *** Brevet S.U.A. nr. 4235872, 1980.
42. FUJIMOTO, M. şi YAMAMOTO, S., Brevet Japonia, nr. 7431829, 1974 (C.A., **82**, 1975, 39588 r).
43. SIEBEL, J., Brevet Dtsch. Offen. nr. 2017356, 1972.
44. SCHER, H. B., Brevet S.U.A., nr. 4046741, 1977; nr. 4140516, 1979.
45. SCHER, H. B., şi COCHRAN, R. J., Brevet S.U.A. nr. 4155741, 1979.
46. BEESTMAN, G. B. şi DEMING, J. M., Eur. Pat. Appl. nr. 17409, 1980.
47. KOESTLER, R. C., Brevet Belgia nr. 874897, 1979.
48. SANTO, J. E. şi ABEND, PH. G., Brevet Dtsch. Offen. nr. 1929294, 1969.
49. KUCHNER, K., PAWLICZER, J. B., POMMER, E. H., SCHLOTTERBECK, D., SLIWKA, W. şi WIGGER, A., Brevet Dtsch. Offen. nr. 2708977, 1978.
50. REYNOLDS, J. A., Eur. Pat. Appl. nr. 18119, 1980.
51. REBSTOCK, J. D., Brevet Dtsch. Offen nr. 2349495, 1974.
52. JOUFFROY, C., Brevet Franţa nr. 2496403, 1982.
53. GOLDBERG, L. J., Brevet S.U.A. nr. 4206197, 1980.
54. HALL, D. R., MARRS, G. J., NESBITT, B. F. şi LESTER, R., PCT Int. Appl. WO nr. 81, 02.505, 1981.
55. RAUN, F. S., şi JACKSON, R. D., J. econ. Ent., **59**, 1966, p. 620.
56. BEROZA, M., STEVENS, J. L., BIERL, B. A., PHILLIPS, F. M. şi TARDIF, J. G. R., Envir. Ent., **2**, 1973, p. 1051.
57. GRANETT, J. şi DOANE, C. C., J. econ. Ent., **68**, 1975, p. 435.

58. GENTRY, C. R., BEROZA, M., BLYTHE, J. L. şi BIERL, B. A., J. econ. Ent., **67**, 1974, p. 607.
59. GENTRY, C. R., BEROZA, M., BLYTHE, J. L. şi BIERL, B. A., Envir. Ent., **4**, 1975, p. 822.
60. CAMPION, D. G., Mc VEIGH, L. J., MURLIS, J., HALL, D. R., LESTER, R., NESBITT, B. F. şi MARRS, G. J., Bull. ent. Res., **66**, 1976, p. 335.
61. MARKS, R. J., NESBITT, B. F., HALL, D.R. şi LESTER, R., Bull. ent. Res., **68**, 1978, p. 11.
62. *** Chem. Eng. News, March 17, 1975, p. 5.
63. QUELLETTE, R. P. şi KING, J., Chem. Week, June 23, 1976, p. 27.
64. DAVIS, J. C., Chem. Eng., Jan. 1976, p. 57.
65. RAUN, E. S. şi JACKSON, R. D., J. econ. Ent., **59**, 1966, p. 620.
66. IGNOFFO, C. M. şi BATZER, O. F., J. econ. Ent., **64**, 1971, p. 850.
67. DE SAVIGNY, C. B. şi IVY, E. E., ,,Microencapsulated Pesticides'' in: Microencapsulation Processes and Applications, Ed. Vandegaer, J.E., Plenum Press, New York, 1973, p. 85.
68. LOWELL, J. R., DE SAVIGNY, C. B. şi CURL, G. D., Polymer Preprints, **21**, 1980, p. 113.
69. MARRS, G. J. şi SEAMAN, D., Pestic. Sci., **9**, 1978, p. 402.
70. GROENWOLD, B. F., PEREIRO, F., PURNELL, T. J. şi SCHER, H. B. Weeds, **15**, 1980, p. 185.
71. LOWELL, J. R., Jr., ,,The Benefits of Microencapsulation'', the IXth International Congress of Plant Protection, Washington D.C., S.UA., 1979.
72. MARRS, G. J. şi MIDDLETON, M. R., Outlook on Agriculture, **7**, 1973, p. 231.
73. JACKSON, M. D. şi LEWIS, R. G., Bull. Environ. Contam. Toxicol., **21**, 1979, p. 202.
74. PHILLIPS, F. T., PANS, **14**, 1968, p. 407.
75. MILLER, R. W. şi GORDON, C. H., Econ. Ent., **65**, 1972, p. 455.
76. MARKIN, G. P. şi HILL, S. O., J. econ. Ent., **64**, 1971, p. 193.
77. PHILLIPS, F. T., ETHERIDGE, P. şi SCOTT, G. C., Bull. ent. Res., **66**, 1976, p. 579.
78. GREAVES, J. H. şi ROWE, F. P., REDFERN, R. şi AYRES, P., Nature (London), **210**, 1968, p. 402.
79. CORNWELL, P. B., Int. Pest. Control, **12**, 1970, p. 435.

Intrat în redacţie: 20.III.1984

recenzii

C. STRĂTULĂ. **Purificarea gazelor,** Ed. Ştiinţifică şi Enciclopedică, Bucureşti, 1984, 460 pag.

Se prezintă în mod sistematic metodele de purificare a gazelor prin procesele de absorbţie şi adsorbţie şi se analizează bazele teoretice şi principiile de calcul pentru aceste procedee.

Titlurile şi conţinutul capitolelor demonstrează complexitatea problemelor tratate, lucrarea adresîndu-se unui cerc larg de specialişti care lucrează în proiectarea, cercetarea şi exploatarea instalaţiilor din acest domeniu, precum şi studenţilor cu specializare în domeniul industriei petroliere şi chimice.

În capitolul 1 se prezintă în mod detaliat — Transferul de masă în fazele gaz-lichid, cu şi fără reacţie chimică. În acest sens, sînt analizate: echilibrul între faze şi viteza transferului de masă, difuzia moleculară în gaze şi lichide, difuzia a două gaze în regim staţionar şi nestaţionar, difuzia gazelor în amestecuri multicomponente în regim staţionar, calculul coeficienţilor de difuzie în amestecuri binare gazoase şi lichide, difuzia turbulentă, coeficienţii de transfer de masă, coeficienţii de transfer de masă în curgerea laminară şi turbulentă, transferul de masă între fazele gaz—lichid coeficienţii individuali şi globali de transfer de masă, coeficienţii volumici de transfer de masă, transferul de masă cu reacţie chimică, folosirea coloanelor cu umplutură şi cu talere în operaţiile de transfer de masă gaz—lichid, absorbţia şi desorbţia în sistem monocomponent.

Capitolul al 2-lea, ,,Transferul de masă în sistemul gaz—solid'' cuprinde: proprietăţile adsorbanţilor, relaţia de echilibru în adsorbţie, cinetica procesului de adsorbţie, influenţa parametrilor de operare, efectul termic al adsorbţiei, desorbţia, metoda de realizare a procesului de adsorbţie.

În capitolul al 3-lea se analizează ,,Eliminarea hidrogenului sulfurat din gaze prin absorbţia în soluţii apoase de etanolamine'', prezentînd o utilitate deosebită atît datorită actualităţii proceselor de absorbţie pentru desulfurarea gazelor, cît şi conţinutului tehnic.

Capitolul al 4-lea, ,,Eliminarea hidrogenului'' sulfurat din gaze prin absorbţie în soluţii de săruri alcaline prezintă eliminarea H_2S prin absorbţie în soluţie de carbonat de sodiu sau potasiu, procedeul Seaboard, procedeul de absorbţie în soluţie de carbonat şi stripare în vid şi, respectiv, la presiunea atmosferică, eliminarea H_2S prin absorbţie în soluţie de fosfat tripotasic, în soluţie arseno-alcalină, în soluţie de hidroxid de sodiu, procese aplicate în deosebi în industria siderurgică la bateriile de cocsificare pentru tratarea gazelor rezultate din procesul respectiv.

În capitolul al 5-lea sînt prezentate ,,Procedee uscate de eliminare a hidrogenului sulfurat.'' La începutul capitolului sînt amintite unele procedee cunoscute sub numele de umede (procedeul cu soluţie de fenolat de sodiu, procedeul Alkazid, procedeul cu soluţie amoniacală, procedeul Perox, procedeul Fischer, procedeul cu absorbţie în apă). Dintre procedeele cunoscute sub numele de uscate, sînt prezentate: procedeul cu oxid de fier trivalent, procedeul cu hidroxid de fier trivalent, procedeul cu cărbune activ, procedeul Katasulf şi procedeul cu site moleculare.

Capitolul al 6-lea grupează procedee noi de eliminare a hidrogenului sulfurat din gaze, fiind analizate procesele: Sulfinol, Estasolvan, Stretford, Purisol, Selexol, Rectisol, SNPA—DEA, Fluor Econamin, Fluor Solvent, Benfield, Catacarb, şi Giammarco-Vetrocoke.

În capitolul al 7-lea, sînt prezentate unele procese pentru eliminarea dioxidului de carbon din gaze: prin absorbţie în soluţii apoase de etanolamine, prin absorbţie în soluţii apoase de carbonat de sodiu sau potasiu, prin absorbţie în soluţie caldă de carbonat de potasiu, prin procesul Giammarco-Vetrocoke şi Catacarb, prin absorţie în apă, prin absorbţie în soluţie de hidroxid de sodiu. Se analizează procesele principale pentru decarbonatarea gazelor, prezentînd în detaliu bazele teoretice şi principiile de calcul.

În capitolul al 8-lea, este analizată ,,Eliminarea simultană şi selectivă a H_2S şi dioxidului de carbon din gaze,'' respectiv, eliminarea selectivă a H_2S prin adsorbţie în soluţii de MDEA şi prin absorbţie pe site moleculare.

De menţionat cele prezentate privind selectivitatea în absorbţia H_2S şi dioxidului de carbon în diferite amine (respectiv, MEA, DEA, TEA, DGA şi MDEA).

Capitolul al 9-lea, ,,Eliminarea mercaptanilor şi dioxidului de sulf din gaze'' analizează: eliminarea mercaptanilor, prin absorbţie în soluţie de hidroxid de sodiu, prin procedeul MEROX, eliminarea SO_2 prin absorbţie în apă, prin procedeul Battersea, prin absorbţie în soluţie de hidroxid sau carbonat de calciu, prin absorbţie în soluţie de sulfit şi bisulfit de sodiu, prin absorbţie în xilidină, prin procedeele Asarco şi Cominco.

În capitolul al 10-lea, se analizează ,,Eliminarea amoniacului din gaze''.

Capitolul al 11-lea cuprinde bazele teoretice şi principiile de calcul privind uscarea gazelor. Sînt analizate: umiditatea gazelor, criohidraţii, gazelor naturale, procedeele de uscare a gazelor prin absorbţie în glicoli şi adsorbţie pe site moleculare şi silicagel, elemente privind proiectarea şi operarea instalaţiilor de uscare cu glicoli, procedee de prevenire a formării hidraţiilor prin injecţie de glicoli sau metanol.

În ultimul capitol, al 12-lea, autorul prezintă metodele de calcul al diametrului coloanelor de absorbţie şi desorbţie (coloane cu talere cu clopoţei, cu talere perforate, cu talere cu supape, cu umpluturi) şi dimensionarea demisterelor.

La fiecare capitol se indică o bogată listă de referinţe bibliografice, care poate înlesni celor interesaţi o aprofundare a problemelor tratate în carte.

Ar fi util ca la o viitoare ediţie a cărţii, autorul să o completeze cu procesele pentru purificarea hidrogenului şi pentru tratarea gazelor (tail gas) de la instalaţiile de recuperare a sulfului, precum şi cu procesele noi apărute în acest domeniu (de exemplu, separarea prin membrane).

N. MĂRCULESCU

MINODORA RADU
VERONICA TUDOSESCU
ELENA DOBRE
LELIA STOIANOVICI

Acțiunea pesticidă a alcoolilor grași

C.Z.: 632.9

Luînd în considerare importanța folosirii produselor cu toxicitate redusă pentru protecția plantelor, sînt prezentate date din literatură cu privire la acțiunea pesticidă a alcoolilor grași. Sînt evidențiate posibilitățile de utilizare a acestora, ca: agenți de copilire și cîrnire, fungicide și erbicide.

The literature data concerning pesticide action of fatty alcohols are presented in relation with the advantage of using these low toxicity products for plant protection. The posibilities of using fatty alcohols are emphasized: sucker and topping agents, fungicides and herbicides.

Учитывая важность использования продуктов с пониженной токсичностью для защиты растений, излагаются литературные данные о пестицидном действии жирных спиртов. Подчеркивается возможность их применения в качестве фунгицидов и гербицидов.

Preocupările în domeniul pesticidelor, de realizare a unor produse cu eficacitate biologică ridicată și cu un spectru larg de acțiune, avînd totodată toxicitate cît mai redusă, deci nepoluante pentru mediul ambiant, au condus la cercetarea acțiunii pesticide a alcoolilor grași.

Astfel, începînd cu anul 1963, în literatura de specialitate se indică o serie de studii efectuate asupra unei game foarte largi de alcooli grași (4 pînă la 22 atomi de carbon în moleculă) cercetați fiecare în parte sau ca amestecuri ale acestora, în diferite rapoarte unul față de celălalt.

Pentru a se stabili eficacitatea biologică și doza necesară de alcooli grași la hectar în diverse culturi, indiferent de domeniul de utilizare, alcoolii au fost condiționați sub formă de concentrate emulsionabile, cu diferite concentrații în substanță activă.

În mai puțin de 15 ani, pe baza cercetărilor efectuate, au fost indicate multiple posibilități de folosire a anumitelor amestecuri de alcooli grași.

În cele ce urmează se redau unele detalii cu privire la rezultatele acestor studii, sistematizînd datele din literatură, în funcție de principalele domenii de utilizare.

1. Alcoolii grași ca regulatori de creștere: agenți de copilire și cîrnire

Necesitatea dezvoltării producției de tutun pe plan mondial a condus la cercetarea posibilităților de perfecționare a metodelor utilizate în scopul creșterii atît a calității tutunului, cît și a cantității per hectar.

Dr. chim. MINODORA RADU, dr. biolog VERONICA TUDOSESCU, ing. chim. ELENA DOBRE și chim. LELIA STOIANOVICI, ICECHIM—București, Institutul de Pesticide.

În practica cultivării tutunului, în momentul cînd planta se apropie de stadiul de maturitate, pentru asigurarea unei dezvoltări viguroase a frunzelor, porțiunea din vîrf care urmează să înflorească trebuie îndepărtată, operație care se numește cîrnire. Pe lîngă aceasta, creșterea lăstarilor axilari primari și secundari (copililor), care apar la baza pețiolului frunzei, consumă o parte însemnată din energia necesară dezvoltării frunzelor de tutun, ceea ce face să scadă atît suprafața frunzei, cît și calitatea ei. Se impune, deci, îndepărtarea lăstarilor primari și secundari, operație care poartă denumirea de copilire. Atît cîrnirea, cît și copilirea se pot realiza manual (procedeu de durată) sau chimic (procedeu rapid).

În urma cercetărilor efectuate în diferite țări, s-a propus o serie de agenți chimici sintetici, care asigură inhibarea dezvoltării mugurilor terminali și copililor. Aplicarea lor pe plantă a arătat că, în general, acești compuși provoacă anumite schimbări metabolice care scad calitatea tutunului [1].

Studiile detaliate întreprinse de Tso [2], Cathey și colab. [3] și Steffens [4] asupra alcoolilor grași cu diferite lungimi de catenă au dus la concluzia că alcoolii cu 8—12 atomi de carbon în moleculă sînt cei mai activi în distrugerea selectivă sau în inhibarea creșterii mugurilor axilari ai plantelor de tutun, cît și a mugurilor terminali la o serie întreagă de plante. Astfel, produșii care conțin ca substanță activă alcoolii menționați au căpătat denumirea de agenți de control ai lăstarilor tutunului sau agenți de copilire. Totodată, cercetările efectuate au scos în evidență faptul că fără o anumită cantitate dintr-un anumit tip de agent tensioactiv alcoolii produc distrugerea neselectivă a țesuturilor plantei.

Pentru prima oară în anul 1965 se brevetează în S.U.A. [5] și în anul 1966 în Franța [1] o metodă

Tabelul 1

AMESTECURILE DE ALCOOLI GRAȘI CERCETATE PENTRU COPILIREA TUTUNULUI

Amestecul nr.	Alcooli grași
1	99% *n*-octanol, 0,6% *n*-decanol
2	97% *n*-decanol, 0,6% *n*-octanol, 1,3% *n*-dodecanol.
3	97% *n*-dodecanol, 2% *n*-tetradecanol, 1% *n*-decanol.
4	67% *n*-dodecanol, 26% *n*-tetradecanol, 6% *n*-hexadecanol, 1% *n*-decanol.
5	55% *n*-dodecanol, 21% *n*-tetradecanol, 10% *n*-octanol, 8% *n*-decanol, 5% *n*-hexadecanol, 1% *n*-hexanol.
6	50% dodecanol, 28% *n*-tetradecanol, 15% *n*-hexadecanol, 7% *n*-octanol, 6% *n*-decanol, 3% *n*-octadecanol, 1% *n*-hexanol.
7	54% *n*-octanol, 40% *n*-decanol, 4% *n*-hexanol, 1% dodecanol, 1% *n*-tetradecanol.

de distrugere a lăstarilor tutunului (copilire), prin tratarea plantei cu emulsii pe bază de alcooli grași saturați cu 6—18 atomi de carbon în moleculă.

În tabelul 1 se dau amestecurile de alcooli grași studiate.

Amestecurile menționate sînt aplicate sub formă de emulsii, formarea alcoolilor realizîndu-se prin adăugarea, la alcoolii respectivi, a unui emulgator în raport cu 1—2 p. alcooli grași la 0,24—0,45 p. emulgator.

Rezultatele obținute la tratarea diferitelor soiuri de tutun duc la concluzia că, în amestecurile de alcooli cu 6—18 atomi de carbon în moleculă, proporția alcoolilor poate varia în funcție de posibilitățile de obținere a acestora. Alcoolul cu eficacitate maximă s-a stabilit că este *n*-decanolul.

Cercetarea diferiților alcooli grași, condiționați sub formă de concentrat emulsionabil, a arătat că produsul a cărui compoziție constă în 5 p. amestec octanol + decanol în raport 1:1 și 3 p. agent tensioactiv (Tween 80) a dat rezultate deosebit de bune, contribuind la creșterea calității tutunului, în sensul scăderii conținutului în componenți cu efect nociv pentru om (nicotina, benzopiren, benzoantracen etc.) [6].

Studiile întreprinse în Japonia, cu concentrate emulsionabile pe bază de alcooli grași C_6—C_{18} pentru inhibarea creșterii mugurilor florali la tutun, au dus la concluzia că formularea cu eficacitatea de 100% se compune din alcooli C_6—C_{12} (0,5% hexanol, 42% octanol, 56% decanol, 1,5% dodecanol) și 22% agent tensioactiv [7].

Ca o consecință a rezultatelor cercetărilor efectuate asupra amestecurilor de alcooli cu diferite lungimi de catenă, luați în diferite raporturi, s-au lansat pe piață produsele:

— Off Shoot-T148, al firmelor Procter & Gamble (S.U.A.) și Seppic (Franța). Compoziția referitoare la substanța activă constă în: 0,5% *n*-hexanol, 42% *n*-octanol, 56% *n*-decanol și 1,5% *n*-dodecanol; concentrația totală în alcooli grași este de 63%, restul de 37% fiind ingredienți inactivi;

— Sucker-Plucker Tabacco, Agent 148 al firmei Ansul (S.U.A.) pe bază de *n*-octanol 28% + *n*-decanol 35%, ingredienți inactivi 37%;

— Royaltak, care conține ca substanță activă 78,4% *n*-decanol + 0,4% 1-octanol, al firmei Uniroyal (S.U.A.).

— Antak (sau Kentak), care conține ca substanță activă *n*-decanol (100%) în concentrația de 79% și ingredienți inerți 21%, realizat de firma Ansul (S.U.A.).

Prin cercetările comparative inițiate de Tso și Burk cu Off Shoot-T 148, Tween 80 și Tween 20, s-a demonstrat că T-148 produce instantaneu umflarea nucleilor celulelor meristematice și încetarea diviziunii celulelor [8]. Spre deosebire de T-148, agenții tensioactivi, Tween 20 și Tween 80 nu au nici un efect negativ asupra germinării semințelor și a dezvoltării rădăcinii de tutun. Autorii menționează că formularea s-a realizat cu 5 p. amestec alcooli la 3 p. Tween 80.

Experimentările efectuate cu fiecare alcool în parte, cu 8—12 atomi de carbon în moleculă, formulați cu Tween 20 în raportul alcool : emulgator de 1 : 0,25 pentru combaterea lăstarilor axilari ai tutunului indică o eficacitate care scade în ordinea: *n*-octanol > *n*-decanol > *n*-dodecanol [9].

Cercetările publicate în anul 1975 [10] atestă efectul pozitiv al 1-octanolului și 1-decanolului la copilirea tomatelor. Ca urmare a acestor rezultate, Maw continuă testările pe tomate, utilizînd 8 alcooli alifatici lineari (C_5—C_{12}) și 2 alcooli ramificați (C_8 și C_9), Off Shoot T (63% alcooli alifatici, adică 26,5% octanol și 35,3% decanol, și 37% ingredienți) și produsul comercial Royaltak (78,4% 1-decanol, 0,4% 1-octanol și 21,2% ingredienți inactivi) [11].

Alcoolii individuali au fost aplicați sub formă de emulsii în concentrația de 1—2% alcooli și 1,25% emulgator (PBI Spreader-Pan Brittanica Ind. Ltd.).

Alcoolul *n*-decilic, foarte eficace la copilirea tomatelor, a fost formulat ca concentrat emulsionabil cu diferiți emulgatori: Spreadite, PBI Spreader, Tween 20, Tween 80, Manoxol OT/A, Bromură de cetiltrimetilamoniu. Astfel, s-a stabilit că efectul optim la copilirea tomatelor și cu fitotoxicitate minimă asupra tulpinei îl au emulgatorii Tween 20 și Tween 80.

Fitotoxicitatea mai redusă constatată pentru Off Shoot-T, comparativ cu cea a Royaltak, se datorește tipului de agent tensioactiv conținut în produs.

Cercetările întreprinse asupra eficacității biologice a undecanolului au arătat că acesta poate fi folosit la cîrnirea chimică a plantelor ornamentale, (Chrysanthemum și Poinsettia), în concentrația de 0,8 1 și 1,2% undecanol, sub formă de emulsie [3, 12].

2. Alcoolii grași ca fungicide

Alcoolii grași cu catenă lineară sau ramificată, cu un număr par sau impar de atomi de carbon în moleculă, cuprins între 4 și 22, au fost studiați din punctul de vedere al eficacității lor asupra combaterii microorganismelor care provoacă îmbolnăvirea plantelor (de ex. bumbac), sau care produc toxine pe plantele destinate consumului pentru om sau animale [13—17].

S-a constatat că alcoolii primari, spre deosebire de cei secundari și terțiari, au activitate fungicidă puternică la concentrații mici de substanță activă.

Fitotoxicitatea alcoolilor pentru bumbac creşte cu scăderea lanţului hidrocarbonat, în timp ce acţiunea fungicidă scade. Astfel, decanolul este alcoolul cel mai adecvat la tratarea bumbacului, şi a cerealelor şi pomilor fructiferi. Totuşi, se pot utiliza cu rezultate satisfăcătoare şi alcooli primari şi secundari cu 6—10 atomi de carbon în catenă, numere pare şi impare.

Alcoolii cu lanţ hidrocarbonat ramificat şi terţiari, ca: 3-metil-3-pentanol, 3-etil-3-hexanol, 3-metil-3-heptanol şi 3,6-dimetil-3-octanol au oarecare eficacitate, însă nu sînt biodegradabili, deci sînt toxici pentru mamifere.

În ceea ce priveşte formularea alcoolilor, corespunzătoare sub toate aspectele, autorii dau ca raport optim alcool : agent tensioactiv, valoarea de la 10:1 pînă la 1:10, ca emulgatori adecvaţi fiind indicaţi: polioxietilensorbitan esterii, alcoolii polietoxilaţi, alchilarilpolieteralcoolii, acid decanoic, diglicololeat, polietersulfonaţii şi amestecurile acestora.

Cercetările s-au axat, însă, în special pe Tween 20 şi Tween 80, cu rezultate foarte bune în rapoartele alcool : agent tensioactiv indicate.

Ulterior, au fost publicate rezultatele unor cercetări care precizează efectul puternic pozitiv pe care îl au 1-decanolul şi 1-octanolul asupra ciupercilor care se dezvoltă pe plante şi lipsa totală de eficacitate a alcoolilor cu 16 şi 18 atomi de carbon [17].

Studiile s-au referit la alcoolii cu 6—18 atomi de carbon, amestecuri de alcooli C_6—C_{12} sau alcooli individuali cu 7—10 atomi de carbon şi 3,5,5-trimetilhexanol-1.

Eficacitatea asupra făinării la pomi fructiferi a variat în ordinea: 3,3,5-trimetilhexanol-1 > 1-nonanol > 1-decanol > 1-octanol > 1-heptanol.

În 1975, ICI (Anglia) a brevetat activitatea fungicidă îmbunătăţită a alcoolilor graşi faţă de bolile din perioada de iarnă la pomii fructiferi, prin adaosul unor substanţe tensioactive neionice [18].

Ca urmare a acestor rezultate, lucrările ulterioare au demonstrat eficacitatea produsului compus din nonanol şi nonilfenol etoxilat, la combaterea făinării la măr prin tratamente aplicate în timpul iernii [19].

S-a stabilit, de asemenea, că şi produsul comercial Off Shoot T este eficace în combaterea făinării la măr (aplicarea tratamentelor toamna tîrziu), fără a se înregistra fenomene de fitotoxicitate [20].

În concluzie, cercetările au demonstrat că alcoolii graşi, în special cei cu 8—10 atomi de carbon sau produsul comercial Off Shoot T (63% alcooli C_6—C_{12}), combat făinarea la măr, păr, cireş, viţă de vie, cereale, plante ornamentale, cît şi alte boli la bumbac sau unii pomi fructiferi (piersic, măr, păr).

3. Alcoolii graşi ca erbicide

Studiile efectuate asupra alcoolilor alifatici normali sau ramificaţi cu 4—22 atomi de carbon au pus în evidenţă acţiunea erbicidă a emulsiilor de alcooli graşi în prezenţa unui emulgator neionic.

Acţiunea erbicidă cea mai puternică o au tot alcoolii cu 6—12 atomi de carbon, primari şi secundari, cu catenă normală sau ramificată [21].

Se remarcă faptul că selectivitatea compoziţiei erbicide depinde de formulare. Rapoartele optime alcool: emulgator sînt 7:1 şi 1:7, de preferat 3:2 şi 2:3.

Ca emulgatori corespunzători se indică: alchilarilpolieteralcoolii, esterii acizilor graşi polietoxilaţi, alcoolii polietoxilaţi sau polioxipropilaţi, aminele sau acizii cu catenă lungă, aminele etoxilate.

Se recomandă ca balanţa hidrofil—lipofilă a agenţilor tensioactivi indicaţi ca emulgatori să fie cuprinsă între 16 şi 18.

Produsul pe bază de alcooli graşi C_6—C_{12} testat la culturile de cereale este eficace în distrugerea buruienilor, ca: muştar, degeţel, ştir şi mohor. Se aplică postemergent, de exemplu la fasole sau bumbac.

4. Mecanismul acţiunii de copilire a alcoolilor graşi

Cunoscîndu-se că tipul şi cantitatea de agent tensioactiv afectează activitatea erbicidă [22, 23], s-a precizat existenţa unui sinergism între erbicide şi agenţi tensioactivi de anumite tipuri, într-o anumită formulare.

În absenţa erbicidelor, unii agenţi tensioactivi la concentraţii relativ mari prezintă fitotoxicitate, pe cînd la concentraţii mici stimulează creşterea.

Studiile întreprinse de Smith şi Foy [24] pe agentul tensioactiv polioxietilen-(20)-sorbitan-monolaurat (Tween 20) cu C^{14} au arătat că translocarea acestuia în planta de tutun este foarte redusă. În consecinţă, distrugerea selectivă a ţesutului meristematic la tratarea cu emulsii de alcooli graşi este strîns legată de abilitatea sistemului alcool gras—agent tensioactiv (eventual împreună cu apa) de a pătrunde în ţesutul plantei tinere.

Cercetările sistematice efectuate în anul 1969 [4] asupra interacţiunii sistemelor de agenţi tensioactivi cu alcooli graşi utilizaţi ca agenţi de copilire şi cîrnire au stabilit tipurile de agenţi tensioactivi ca emulgatori optimi nefitotoxici, cît şi raportul optim necesar alcooli graşi : emulgator, în formularea concentratului emulsionabil.

Tabelul 2 şi figura 1 ilustrează lipsa de fitotoxicitate a agenţilor tensioactivi de tip Tween şi rolul raportului agent tensioactiv : alcool, în determinarea eficacităţii emulsiilor. Se constată o inhibare a creşterii mugurilor terminali şi axiliari ai plantelor de tutun Xanthi, cu o foarte uşoară fitotoxicitate, cînd raportul 1-decanol : polioxietilen-(20)-sorbitan-monooleat are valoarea 2:1.

În concluzie, autorii elaborează următoarea ipoteză cu privire la mecanismul acţiunii alcoolului ca agent chimic de copilire şi cîrnire: sistemul cu eficacitate optimă se bazează pe două substanţe chimice (alcool şi agent tensioactiv), formarea de micele, la diluarea cu apă şi dispersia concentratului emulsionabil în apă, Emulsia astfel formată pătrunde numai în ţesuturile meristematice foarte tinere, care sînt şi cele mai active, şi aparent rămîne pe/sau aproape de suprafaţa ţesuturilor mai mature, fără să le atace.

Extinderea distrugerii ţesutului plantei depinde de tipul de frunză şi gradul de suculenţă. De asemenea, aceasta este condiţionată şi de uşurinţa cu care frunza poate fi umectată, deci de tipul şi cantitatea de substanţă tensioactivă folosită.

În absenţa agentului tensioactiv, distrugerea ţesutului se face neselectiv, ceea ce înseamnă o eficacitate redusă şi o fitotoxicitate puternică. Agentul tensioactiv este acela care determină pe o anumită plantă efectul specific al alcoolului ca agent de copilire şi cîrnire.

Tabelul 2

EFECTUL AGENȚILOR TENSIOACTIVI, UTILIZAȚI LA EMULSIONAREA 1-DECANOLULUI, ASUPRA COMBATERII CREȘTERII MUGURILOR TERMINALI AI TUTUNULUI XANTHI

Emulsie 1-decanol 0,16 M cu 5 % agent tensioactiv.

Clasa, tipul și denumirea comercială	Agenți tensioactivi reprezentativi, Compoziția chimică[a]	Combaterea mugurilor terminali[b]	Efect asupra frunzei[c]
Agenți tensioactivi neionici			
Alcooli			
Brij 58	polioxietilen-(20)-cetileter	92	+
Brij 78	polioxietilen-(20)-stearileter	95	+
Brij 98	polioxietilen-(20)-oleileter	69	
Esteri ai acizilor grași			
Tween 40	polioxietilen-(20)-sorbitan monopalmitat	91	0
Tween 60	polioxietilen-(20)-sorbitan monostearat	99	0
Tween 80	polioxietilen-(20)-sorbitan monooleat	92	0
Alte tipuri			
ACL-429	imidazolină etoxilată	100	+
Agenți tensioactivi anionici			
Gafac PE 510.	acizi liberi ai esterilor organofosforici	100	+++

Observații

a) Cifra din paranteză reprezintă numărul de moli de etilenoxid.

b) Procentul în greutate cu care s-a redus, după tratament, creșterea vîrfului, comparativ cu proba netratată, după 14 zile.

c) Grad de dăunare; 0 (nici unul) pînă la +++ (foarte puternic).

Autorii menționează, de asemenea, importanța balanței hidrofil-lipofile (HLB) a agentului tensioactiv în selectarea celei mai stabile emulsii, în determinarea eficienței emulsiei aplicate, pe anumite specii de plante.

5. Concluzii

Cercetările întreprinse asupra alcoolilor grași cu 4—22 atomi de carbon în moleculă au demonstrat că, în general, alcoolii grași C_6—C_{12}, cu lanț hidrocarbonat linear sau ramificat, număr par sau impar de atomi de carbon, fiecare alcool separat sau în amestec, posedă o gamă largă de proprietăți biologice.

Ca urmare, și domeniile de aplicare a acestora sînt foarte variate.

Alcoolul cu eficacitate maximă s-a dovedit a fi *n*-decanolul.

Primul și cel mai important domeniu de aplicare descoperit la alcoolii menționați se referă la copilirea și cîrnirea chimică a tutunului. Aceasta a avut drept consecință lansarea pe piață, în 1968, de către firma Procter and Gamble Co. (S.U.A.), a produsului Off Shoot T, pe bază de 63% amestec de alcooli grași C_6—C_{12} (compus 88% din octanol și decanol) și a produsului Antak, care conține 79% *n*-decanol, realizat de firma Ansul (S.U.A.).

Produsele comerciale menționate au fost indicate la început numai pentru copilirea și cîrnirea chimică a tutunului.

Cercetările mai detaliate asupra alcoolilor grași superiori, cît și a produselor comerciale au demonstrat că spectrul de acțiune a acestora poate fi extins și pentru alte scopuri, ca:

— copilirea chimică la tomate, plante ornamentale;

— fungicid în pomicultură, culturi de bumbac, cereale, viță de vie etc.;

— erbicid selectiv în culturile de bumbac și fasole.

Literatura indică o creștere a productivității și calității frunzelor de tutun la utilizarea alcoolilor grași menționați, pentru copilirea chimică a tutunului.

Se subliniază, de asemenea, lipsa toxicității și a poluării mediului ambiant, la folosirea alcoolilor grași, pentru protecția plantelor.

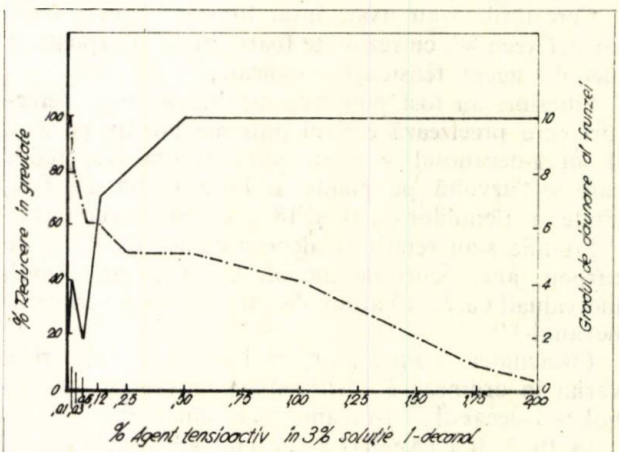


Fig. 1. Efectul 1-decanolului 0,16 M cu diferite concentrații de polioxietilen — (20) — sorbitan monooleat:

— creșterea mugurilor terminali (%) reducere în greutate; --- gradul de dăunare a frunzei (0 = nici unul, 10 = foarte puternic), de tutun Xanthi, 14 zile după tratament.

Bibliografie

1. TSO, C. T., și STEFFENS, G.L., Brevet Franța, nr. 1472646, 1967.
2. TSO, T. C., Nature, **202**, 1964, p. 511.
3. CATHEY, H. M. și STEFFENS, G. L., Science, **153**, (3742), 1966, p. 1382.
4. STEFFENS, G. L., și CATHEY, H. M., J. Agric. Food Chem., **17**, nr. 2, 1969, p. 312.
5. TSO, T. C., și STEFFENS, G. L., Brevet S.U.A., nr. 3438765, 1969.
6. TSO, T. C., Brevet S.U.A., nr. 3863645, 1975.
7. TAKEMATSU, T., Brevet Japonia nr. 7398019, 1973,; C.A. **81**, 1974, 34562.
8. TSO., T. C., și BURK, L. G., Beiträge zur Tabakforschung, **5**, nr. 3, 1969, p. 149.
9. CREMASCHI, D., Tobacco, **76**, (745), 1972, p. 28—47, C.A. 80 (5), 23466 x.
10. TUCKER, T. C., și MAW, G. A., Scientia Horticulturae, **3**, 1975, p. 331.
11. MAW, G. A., Scientia Horticulturae, 7, 1977, p. 43.
12. SHANKS, J. B., PUROHIT, A.: Proc. Plant Growth Regul. Work. Group. **5**, 1978 p. 252. C.A., **90** (7), 1979, 49535 a.
13. LEWIS, H. L., și RALEIGH, N. C., Brevet S.U.A., nr. 3778509, 1973.
14. BURCHILL, R. T., FRICK, E. L., și SWAIT, A. A. J., Ann. Appl. Biol., **82**, 1976, p. 379.
15. FRICK, E. L. și BURCHILL, R. T., Plant Dis. Rep. **56**, nr. 9, 1972, p. 770; C. A. **78** (9), 1973, 53856 a.
16. HISLOP, E. C. și CLIFFORD, D. R., Ann. Appl. Biol., **82**, 1976, 557.
17. FRICK, E. L. și BURCHILL, R. T., Brevet R.F.G. nr. 2330596, 1974.
18. BENT, K. J., TURNER, J. A., (I.C.I. Ltd.), Brevet R.F.G. nr., 2432790, 1975.
19. SWAIT, A. A. J. și BURCHILL, R. T., Plant Dis. Rep. **62**, nr. 10, 1978, p. 880; C.A. **90** (7), 1979, 49448 z.
20. BURCHILL, R. T., FRICK, E. L., COOK, M.E. și SWAIT, A.J., Ann. Appl. Biol. 91, nr. 1, 1979, p. 41; C.A. **90** (23), 1979, 181426 v.
21. MECKLENBORG, K. T., Brevet S.U.A., nr. 3556767, 1971.
22. JANSEN, L. L., J. Agric. Food Chem., **12**, 1964, p. 223.
23. JANSEN, L. L., WEEDS, **9**, 1961, p. 381, citat în Steffens, G.L., J. Agric. Food Chem., **17**, nr. 2, 1969, p. 312.
24. SMITH, W. și FOY, C., J. Agric. Food Chem., **14**, 1966, p. 117.

Intrat în redacție: 1.XI.1984

DORIN BREAZU
MIRCEA SCLIFOS
EMIL POP
RODICA MILOIA

Sinteza unor produse psihotrope cu structură triciclică

C.Z.: 615.78

Produsele psihotrope fac parte din marea clasă de substanţe ce acţionează asupra sistemului nervos central. O importantă clasă a acestor substanţe o constituie medicamentele antidepresive triciclice. Lucrarea se ocupă cu posibilităţile de sinteză a Amitriptilinei şi Nortriptilinei (antidepresive triciclice), produse ce se află în producţie curentă în ţară.

The psyhothropic products belong to the large class of substances that act on the central nervous system. An important class of these substances is made up by the tricyclic antidepressive drugs. This paper describes the synthesis of Amitriptiline and of Nortriptiline (tricyclic antidepressives) that are currently produced in Romania.

Психотропные продукты принадлежат большому классу веществ, действующих на центральную нервную систему. Важную группу этих веществ составляют антидепрессивные трициклические медикаменты. Настоящая работа описывает возможности синтеза Амитриптилина и Нортриптилина (трициклические антидепрессивы), освоенных в текучем производстве страны.

Substanţele psihofarmacologice sau psihotrope acţionează asupra sistemului nervos central, producînd efecte variate asupra funcţiilor psihice. O importantă clasă a acestor substanţe o constituie medicamentele antidepresive. Acestea se utilizează la combaterea stărilor de depresiune psihică, melancolie, oboseală cronică, în general pentru stimularea tonusului activităţii neuropsihice. Ele mai poartă denumirea de timoleptice, stimulente psihomotorii, energizanţi psihici, psihotonice sau stimulenţi ai bunei dispoziţii.

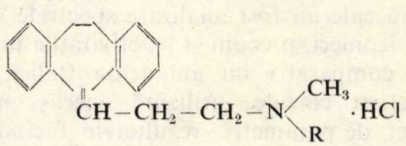
La fel ca şi în cazul schizofreniei, înainte de introducerea tratamentului bazat pe terapia electroconvulsivă sau alte forme de şocuri (anii 1930), nici în cazul bolilor depresive nu se dispunea de un tratament eficace. Şocul electric a dat rezultate acceptabile, devenind, alături de psihoterapie, principala formă de tratament, pînă la sfîrşitul deceniului al 5-lea, cînd au fost descoperite primele medicamente antidepresive.

Descoperirea antidepresivelor triciclice (o a doua categorie de antidepresive fiind inhibitorii monoaminoxidazei, IMAO, substanţe eterogene din punct de vedere structural, cu o utilizare mai limitată) a constituit o adevărată revoluţie în tratamentul bolilor depresive. Utilizarea acestor substanţe a devenit tot mai largă odată cu inconvenientele provocate de dezvoltarea tehnicii şi a ritmului vieţii asupra sistemului nervos, de suprasolicitarea nervoasă tot mai accentuată, de stress, precum şi de creşterea vîrstei medii.

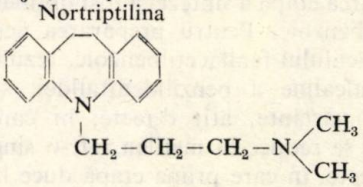
Chim. DORIN BREAZU, chim. MIRCEA SCLIFOS, dr. chim. EMIL POP şi chim. RODICA MILOIA, Institutul de Cercetări Chimico-Farmaceutice, Cluj-Napoca.

Structural, majoritatea acestor produşi constau dintr-un sistem triciclic, cu un inel central format din 7 atomi, încadrat de 2 nuclee benzenice, avînd o catenă laterală, în general de 3 atomi de carbon, care conţine o grupare aminică terţiară.

Se cunosc foarte mulţi derivaţi la care s-au efectuat diferite modificări ale catenei laterale, au fost introduşi substituenţi în nucleele benzenice sau a fost modificat inelul central prin introducerea unei legături duble, a unui heteroatom sau a unui substituent. Efectele obţinute prin introducerea acestor modificări nu au fost spectaculoase, dar o diversificare a produselor de acest gen nu este nejustificată, dat fiind faptul că bolnavii psihici reprezintă un grup eterogen care acţionează diferit la un medicament sau altul. Cert este că şi pînă în prezent cele mai utilizate medicamente antidepresive au rămas cele „clasice": Amitriptilina şi Nortriptilina din categoria celor care au ca sistem triciclic de bază 10,11-dihidro-5H-dibenzo-[a, d]-cicloheptena şi Imipramina din clasa dibenzoazepinelor:



R = $-CH_3$ Amitriptilina
R = H Nortriptilina



Imipramina

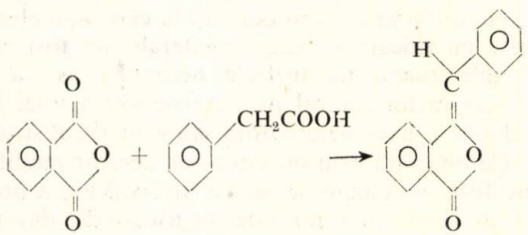
Avînd în vedere solicitarea deosebită a acestor produse pe piaţa internă şi mondială, s-a luat în studiu sinteza principalilor reprezentanţi: Amitriptilina şi Nortriptilina, în prima etapă, apoi a unor reprezentanţi ai dibenzoazepinelor (Anafranil, Tegretol). Scopul acestor studii a fost elaborarea unor tehnologii de fabricaţie competitive pe plan mondial, deci cu o eficienţă economică bună, aplicabile în industrie şi crearea în acest fel a unor baze pentru producţia românească de medicamente psihotrope antidepresive.

În anii 1977 şi 1978 au fost elaborate procesele tehnologice pilot pentru produsele Amitriptilină, respectiv Nortriptilină (iar în anul 1981 au fost definitivate şi tehnologiile pentru Anafranil şi Tegretol). Aceste procese tehnologice au avut la bază studii la nivel de laborator şi pilot, ele fiind rezolvate cu un grad de originalitate deosebit.

Dat fiind caracterul special al lucrării, în continuare se vor trata problemele studiate fără a intra în detalii, indicîndu-se ca bibliografie, unde este cazul, brevetele de invenţie sau lucrările ştiinţifice respective.

Avînd în vedere faptul că s-a preconizat realizarea tehnologiilor de fabricaţie atît pentru Amitriptilină [1], cît şi pentru Nortriptilină [2], s-a ales o cale de sinteză care să fie comună ambelor produse pînă într-o fază cît mai avansată, pentru a se evita în acest fel necesitatea proiectării a 2 linii tehnologice diferite.

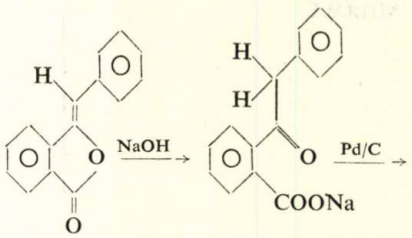
În prima etapă a sintezei, s-a urmărit obţinerea *trans*-benzilidenftalidei. S-a studiat condensarea tip Perkin a anhidridei ftalice cu acidul fenilacetic, realizîndu-se această sinteză cu randamente ridicate, intermediarul rezultat avînd o puritate avansată [3].



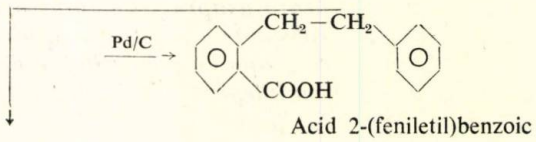
Anhidridă ftalică Acid fenilacetic Benzilidenftalidă

Au fost efectuate calcule de orbitali moleculari, utilizînd metoda de electroni π a lui Pariser-Parr, în scopul studierii spectrelor electronice şi a cîtorva proprietăţi ale stării fundamentale ale celor doi izomeri ai benzilidenftalidei (izomerul *trans* rezultat din sinteză şi izomerul *cis* obţinut pe altă cale). Pe această cale au fost analizate spectrele în UV ale celor doi izomeri, precum şi reactivităţile unor poziţii atomice, comparativ cu anhidrida ftalică, pe care s-au efectuat calcule, utilizînd aceeaşi metodă şi acelaşi set de parametri, rezultatele făcînd obiectul unor comunicări ştiinţifice [4, 5].

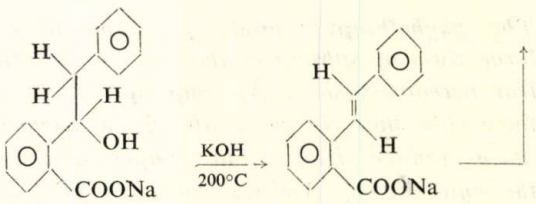
Următoarea etapă a sintezei a fost obţinerea acidului 2-(feniletil)benzoic. Pentru prepararea acestuia, prin reducerea acidului fenilacetilbenzoic, rezultat în urma hidrolizei alcaline a benzilidenftalidei, s-au studiat mai multe variante, atît directe, în care gruparea carbonilică se reduce la metilen într-o singură etapă, cît şi indirecte, în care prima etapă duce la obţinerea alcoolului, care după deshidratare la acidul *trans*-stilben-*o*-carbonic şi reducerea acestuia conduce la acidul 2-(feniletil)benzoic:



Benzilidenftalidă Acid fenilacetilbenzoic



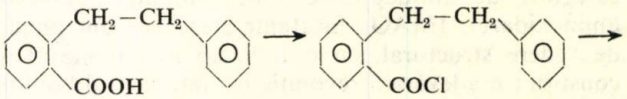
Acid 2-(feniletil)benzoic



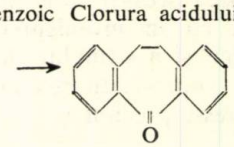
Acid *o*-(1-hidroxi-2-fenil)-etilbenzoic Acid *trans*-stilben-*o*-carbonic

Dintre metodele directe, au fost studiate hidrogenarea catalitică cu paladiu/cărbune şi cu nichel (Raney sau Urushibara), precum şi metoda clasică cu acid iodhidric şi fosfor roşu. Dintre celelalte metode s-au experimentat reducerea electrolitică, reducerea cu zinc şi nichel, reducerile Clemmensen şi Kishner-Wolff. După obţinerea acidului *o*-(1-hidroxi-2-fenil)-etilbenzoic, la faza de deshidratare, s-a elaborat o metodă originală, utilizînd ca mediu de reacţie etilenglicolul. Aspectele originale ale experimentărilor la această fază sînt cuprinse în lucrările [6—8].

Etapa următoare, prepararea 10, 11-dihidro-5H-dibenzo-[a,d]-ciclohepten-5-onei, a fost studiată pe mai multe căi: utilizînd drept agent de ciclizare acidul polifosforic şi prin intermediul clorurii acide, în prezenţa clorurii de aluminiu anhidre (acilare Friedel-Crafts intramoleculară). S-a elaborat o metodă originală, prin intermediul clorurii acidului 2-(feniletil) benzoic, în mediu de diclormetan, la o diluţie potrivită, pentru a împiedica reacţiile intermoleculare, metodă simplă şi uşor industrializabilă, decurgînd cu randamente superioare [9].



Acid 2-(feniletil)benzoic Clorura acidului 2-(feniletil)benzoic



10,11-Dihidro-5H-dibenzo[a,d]-ciclohepten-5-ona

Introducerea catenei laterale se realizează printr-o reacţie tip Grignard. Reactivul Grignard, clorura de

dimetilaminopropilmagneziu, se prepară din 1,3-dimetilaminopropanol via 1,3-dimetilaminoclorpropan clorhidrat şi bază liberă. Reacţia se efectuează în tetrahidrofuran. S-a pus la punct o metodă originală de izolare şi purificare a carbinolului rezultat [10]:

$$(CH_3)_2N-CH_2-CH_2-CH_2OH \xrightarrow[2)\ NaOH]{1)\ SOCl_2}$$

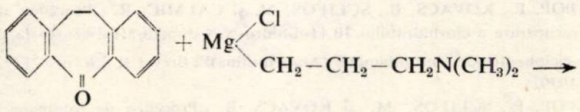
1,3-Dimetilaminopropanol

$$\longrightarrow (CH_3)_2N-CH_2-CH_2-CH_2OH$$

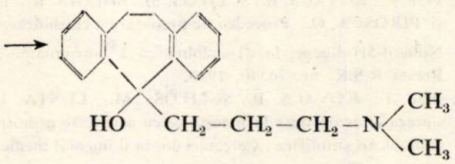
1,3-Dimetilaminoclorpropan

$$(CH_3)_2N-CH_2-CH_2-CH_2Cl + Mg \longrightarrow$$
$$\longrightarrow Cl-Mg-CH_2-CH_2-CH_2-N(CH_3)_2$$

Clorură de dimetilaminopropilmagneziu



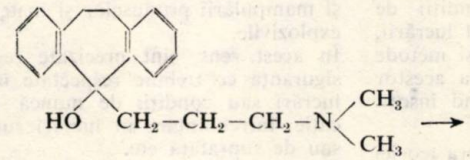
10,10-Dihidro-5H-dibenzo-[a,d]-ciclohepten-5-onă



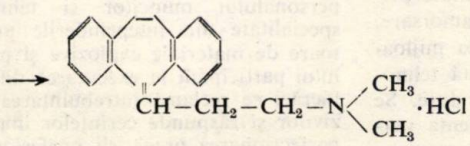
10,11-Dihidro-N,N-dimetil-5H-dibenzo-[a,d]-ciclohepten-5-hidroxi-5-propilamina (Carbinol)

10,11-Dihidro-N,N-dimetil-5H-dibenzo-[a, d]-ciclohepten-5-hidroxi-5-propilamina (carbinolul) este intermediarul de bază atît pentru obţinerea Amitriptilinei, cît şi a Nortriptilinei.

Amitriptilina se sintetizează prin deshidratarea carbinolului, utilizînd diferiţi agenţi de deshidratare. Faţă de agenţii de deshidratare utilizaţi, în general, s-au descoperit noi posibilităţi: acidul clorhidric metanolic şi acidul clorhidric izopropanolic. Primul a fost utilizat cu succes mai ales la sinteza Nortriptilinei; prin utilizarea celui de-al doilea se poate obţine direct Amitriptilina cu o puritate avansată:



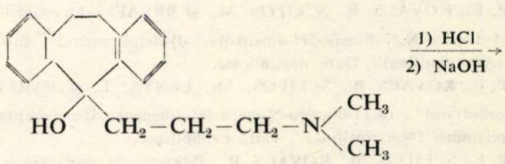
Carbinol



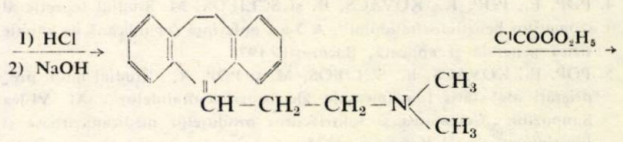
Clorhidratul 10,11-dihidro-N, N-dimetil-5H-dibenzo-[a, d]-ciclohepten-$\Delta^{5}\gamma$-propilamina (Amitriptilina)

Date referitoare la sinteza propriu-zisă, la purificarea produsului finit, la recuperarea produsului din ape-mume sînt cuprinse în brevete [11—14].

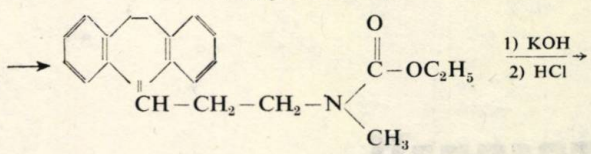
În ceea ce priveşte sinteza Nortriptilinei, deşi există numeroase variante, s-a ales o metodă comună şi Amitriptilinei, pînă la 10,11-dihidro-N,N-dimetil-5H-dibenzo-[a, d]-ciclohepten-5-hidroxi-5-propilamină. În prima etapă, carbinolul se deshidratează, se obţine Amitriptilina, care se trece în formă de bază, prin alcalinizare. În etapa următoare se înlocuieşte o grupare metilică de la atomul de azot al catenei laterale cu un atom de hidrogen. În acest scop au fost experimentate diferite variante: cu cloroformiat de etil, cu clorura acidului *p*-toluensulfonic, cu iodură de metil etc, cea mai avantajoasă fiind cea care utilizează cloroformiatul de etil. Această metodă decurge prin intermediul derivatului N-carbetoxi-(10,11-dihidro-N-carbetoxi-N-metilamino-5H-dibenzo-[a,d]-ciclo-hepten-$\Delta^{5}\gamma$-propilamina), care prin hidroliză alcalină conduce la Nortriptilină:



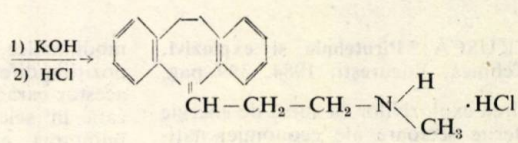
Carbinol



Amitriptilină bază



10, 11-Dihidro-N-carbetoxi-N-metilamino-5H-dibenzo-[a,d]-ciclohepten-$\Delta^{5}\gamma$-propilamină



Clorhidratul 10,11-dihidro-N-metil-5H—dibenzo-[a,d]-ciclohepten-$\Delta^{5}\gamma$propilamină (Nortriptilină)

Se porneşte, deci, de la carbinol, care se deshidratează cu acid clorhidric metanolic, Amitriptilina obţinută se trece în formă de bază şi, fără izolare, se transformă cu ajutorul cloroformiatului de etil în derivatul N-carbetoxi; acesta se hidrolizează cu hidroxid de potasiu butanolic. Nortriptilina rezultată se izolează şi se purifică prin recristalizare din alcool izopropilic. Aspectele de noutate ale sintezei, sînt brevetate [15].

Sintezele Amitriptilinei şi Nortriptilinei au făcut obiectul a două lucrări ştiinţifice comunicate [16, 17].

Cele două tehnologii elaborate prezintă avantaje economice deosebite. Randamentele pe fiecare etapă sînt ridicate, iar preţul de cost al produselor este mult mai scăzut decît al produselor similare importate. Se menţionează faptul că, din punct de vedere calitativ, produsele sînt foarte bune, corespunzînd exigenţelor tuturor farmacopeelor. Tehnologiile s-au dovedit a fi reproductibile (randamente, consumuri specifice, calitate produse) cu ocazia lucrărilor de industrializare la unitatea beneficiară (I.M. „Terapia" Cluj-Napoca).

Amitriptilina şi Nortriptilina sînt primele produse psihotrope cu acţiune antidepresivă a căror tehnologie a fost elaborată în ţara noastră. Ele vor pune baza industriei de medicamente de acest gen, urmînd ca gama lor să fie diversificată în anii următori.

Bibliografie

1. POP, E., KOVÁCS, B., SCLIFOS, M., şi BREAZU, D. ,,Clorhidratul 10,11-dihidro-N,N-dimetil-5H-dibenzo[a, d]-ciclohepten-Δ^{5Y}-propilaminei (Amitriptilina)", Date nepublicate.
2. POP, E., KOVÁCS, B., SCLIFOS, M., LENŢA, L. şi BAREZU, D. ,,Clorhidratul 10,11-dihidro-N-metil-5H-dibenzo[a,d]-ciclohepten-Δ^{5Y}-propilaminei (Nortriptilina)". Date nepublicate.
3. POP, E., SCLIFOS, M., KOVÁCS, B. ,,Procedeu de preparare a trans-benzilidenftalidei". Brevet R.S.R. nr. 72334, 1979.
4. POP, E., POP, R., KOVÁCS, B. şi SCLIFOS, M. Studiul teoretic al izomerilor benzilidenftalidului". A 5-a Conferinţă republicană de chimie fizică generală şi aplicată, Bucureşti, 1976.
5. POP, E., KOVACS, B., SCLIFOS, M. şi POP, R. ,,Studiul unor proprietăţi ale stării fundamentale ale benzilidenftalidelor". Al VI-lea Simpozion ,,Cercetarea şi valorificarea produselor medicamentoase şi biostimulatorilor" Bucureşti, 1977.
6. KOVACS, B., POP, E., SCLIFOS, M şi CALMÎC, R. ,,Procedeu de obţinere a acidului 2-(feniletil)benzoic. ,,Brevet R.S.R. nr. 69892, 1979.
7. KOVACS, B., POP, E. şi SCLIFOS. M. ,,Prepararea acidului o-feniletilbenzoic din 3-benzilidenftalid". Sesiunea de comunicări I.C.C.F. Cluj-Napoca, 1976.
8. KOVÁCS, B., POP, E., SCLIFOS, M. şi CALMÎC, R. ,,Studiul reducerii 3-benzilidenftalidei". Sesiunea ştiinţifică a cadrelor didactice şi studenţilor Universităţii ,,Babeş-Bolyai", Cluj-Napoca, 1977.
9. POP, E., SCLIFOS, M. şi KOVÁCS, B. Procedeu de obţinere a 10,11 dihidro-5H-dibenzo[a, d]-ciclohepten-5-onei". Brevet R.S.R. nr. 66775 1977.
10. POP, E., KOVÁCS, B., SCLIFOS, M. şi PIROŞCA, O. ,,Procedeu de obţinere a 10,11-dihidro-N,N-dimetil-5-H-dibenzo [a, d]-ciclohepten-5-hidroxi-5-propilaminei". Brevet R.S.R. nr. 71735, 1979.
11. POP, E., KOVÁCS, B., SCLIFOS, M. şi PETERLECEAN, M. ,,Procedeu de preparare a clorhidratului 10,11-dihidro-N,N-dimetil-5H-dibenzo-[a, d]-cicloheptem-Δ^{5Y}-propilaminei (Amitriptilina)". Brevet R.S.R. nr, 71794, 1979.
12. POP, E., KOVACS, B., SCLIFOS, M. şi CALMÎC. R. ,,Procedeu de purificare a clorhidratului 10,11-dihidro-N,N-dimetil-5-H-dibenzo-[a, d] ciclohepten-Δ^{5Y}-propilaminei (Amit riptilina)". Brevet R.S.R. nr. 71793 1979.
13. POP, E., KOVACS, B., SCLIFOS, M. şi CALMÎC, R. ,,Procedeu de recuperare a clorhidratului 10,11-dihidro-N,N-dimetil-5H-dibenzo- [a, d] -ciclohepten-Δ^{5Y}-propilaminei (Amitriptilina)". Brevet R.S.R. nr. 71792, 1979.
14. POP, E., SCLIFOS, M. şi KOVACS, B. ,,Procedeu de obţinere a clorhidratului 10,11-dihidro-N,N-dimetil-5H-dibenzo-[a, d] -ciclohepten-Δ^{5Y}-propilaminei (Amitriptilina) în stare pură". Brevet R.S.R. nr. 76312, 1980.
15. POP, E., KOVACS, B., SCLIFOS, M., MILOIA, R. PETERCELAN, M. şi PIROŞCA, O. ,,Procedeu de preparare a clorhidratului 10,11-dihidro-N-metil-5H-dibenzo [a, d] -ciclohepten-Δ^{5Y}-propilaminei (Nortriptilina)" Brevet R.S.R. nr. 76340, 1980.
16. POP, E., KOVACS, B., SCLIFOS, M., LENŢA, L. ,,Contribuţii la sinteza unor produse farmaceutice cu activitate psihotropă". Sesiunea de comunicări ştiinţifice ,,Cercetări noi în domeniul medicamentului" Tîrgu-Mureş, 1978.
17. POP, E., SCLIFOS, M., KOVACS, B., LENŢA, L. MILOIA, R. ,,Studii asupra sintezei unor substanţe antidepresive". Simpozionul ,,Actualităţi în cercetarea medicamentului", I.C.C.F. Cluj-Napoca, 1978.

Intrat în redacţie: 11.XII.1984

recenzii

T. TRUŞCĂ: **Pirotehnie şi explozivi.** Ed. Tehnică, Bucureşti, 1984, 399 pag.

Folosirea explozivilor ca sursă de energie în diferite sectoare ale economiei naţionale are o importanţă deosebită în desfăşurarea unor procese tehnologice care ar fi greu sau chiar imposibil de efectuat cu alte mijloace tehnice.

Lucrarea tratează în mod sintetic principalele probleme teoretice şi practice privind tehnicile şi tehnologiile fabricării şi întrebuinţării materialelor explozive. Din documentaţia existentă, cartea selectează şi prezintă cele mai importante probleme, privind tendinţele actuale şi de perspectivă, ale dezvoltării şi perfecţionării produselor explozive şi pirotehnice.

Structurată în unsprezece capitole, lucrarea conţine un volum mare de date privind proprietăţile fizice, chimice, termodinamice, explozive, precum şi compoziţiile diferiţilor explozivi, cunoaşterea acestor caracteristici de bază fiind implicată în selectarea, aprecierea şi întrebuinţarea explozivilor în condiţii de securitate deplină. În cuprinsul lucrării, se prezintă formule de calcul şi metode de determinare experimentală a acestor mărimi, fiecare din cazuri fiind însoţit şi de exemple numerice.

Se insistă în mod deosebit asupra teoriei amorsării explozivilor, se dau soluţii constructive şi funcţionale detaliate privind structura dispozitivelor de amorsare, se face descrierea amănunţită a mijloacelor de amorsare şi se prezintă tehnologia întrebuinţării acestor produse. Se scoate în evidenţă interdependenţa perfectă ce trebuie să existe între proprietăţile explozivilor şi sistemul de declanşare a reacţiilor de descompunere.

Acordîndu-se o atenţie deosebită măsurilor de prevenire a oricăror accidente de muncă, unul din capitolele cărţii este destinat transportului, depozitării şi manipulării produselor şi materialelor explozivile.

În acest sens, sînt precizate reguli de siguranţă ce trebuie respectate în orice lucrări sau condiţii de muncă — fabricaţie, întrebuinţare în lucrări subterane sau de suprafaţă etc.

Prin conţinutul său şi gama largă de probleme tratate, lucrarea se adresează personalului muncitor şi tehnic de specialitate din inteprinderile producătoare de materiale explozive şi personalului participant la executarea diferitelor lucrări ce reclamă întrebuinţarea explozivilor şi răspunde cerinţelor impuse de perfecţionarea pregătirii profesionale de specialitate.

D. ŞOTCĂ

IOAN BEŞTIUC
TINCA BURUIANĂ
SILVIA IDRICEANU
VALERIU POPESCU
ADRIAN CARACULACU

Studiul reacţiei de alchilare a monoclorbenzenului cu 1,2-dicloretan

C.Z.: 66.095.253: 547: 539.211.2

Reacţia de alchilare a monoclorbenzenului cu 1,2-dicloretan conduce la un amestec de izomeri: 4,4'-diclordibenzil, 2,4'-diclordibenzil şi 2,2'-diclordibenzil. Compoziţia izomerilor s-a determinat prin H^1RMN. S-au stabilit condiţiile optime de obţinere a unei compoziţii constante de izomeri.

Monochlorobenzene alkylation with 1,2-dichloroethane lead to a mixture of isomers: 4,4'-dichlorodibenzyl, 2,4'-dichlorodibenzyl, 2,2'-dichlorodibenzyl. The coomposition of each isomer was determined by H^1-NMR spectroscopy. The best conditions to obtain a constant composition of isomers were established.

Реакция алкилирования монохлорбензола 1,2-дихлорэтаном приводит к образованию смеси изомеров: 4,4'-дихлордибензил, 2,4'-дихлордибензил, 2,2'-дихлордибензил. Состав изомеров определялся с помощью H^1ЯМР. Были установлены оптимальные условия получения постоянного состава изомеров.

Compuşii cu structură dibenzilică prezintă importanţă, deoarece pot constitui materii prime pentru obţinerea unor intermediari utilizaţi în domeniul poliuretanilor. Datorită acestui fapt, s-au efectuat cercetări în vederea sintezei unor derivaţi cloruraţi ai dibenzilului, care prin reacţii ulterioare să poată fi transformaţi în intermediari de tip cloramine sau clordiizocianaţi.

Datele din literatură descriu cîteva metode de obţinere a diclordibenzilului pornindu-se de la intermediari de tipul $X-C_6H_4-CH_2-Br$ [1], care cu hidrură de sodiu, în prezenţa triamidei acidului hexametilfosforic, conduce la 4,4'-diclordibenzil sau de la radicalii 4-clorbenzil, care printr-o reacţie de dimerizare duc la acelaşi produs [2].

De asemenea, plecîndu-se de la dibenzil, prin încălzire cu apă regală [3] sau prin tratarea acestuia sub formă de topitură cu clor, în prezenţa unor cantităţi catalitice de iod [4], se obţine acelaşi produs, 4,4'-diclordibenzil.

O altă reacţie utilizată pentru obţinerea compuşilor cu structură dibenzilică este alchilarea de tip Friedel-Crafts. În literatură se menţionează că prin alchilarea monoclorbenzenului cu 1,2-dicloretan se obţine 4,4'-diclordibenzil [5], fără a se preciza dacă alături de produsul principal de reacţie mai apar şi ceilalţi izomeri, 2,2'- şi 2,4'-diclordibenzil, posibil din punct de vedere teoretic.

Se consideră că un studiu amănunţit al acestei reacţii poate da informaţii privind prezenţa celor trei izomeri în produsul de reacţie şi modul în care diferiţi parametri influenţează randamentul de reacţie şi compoziţia în izomeri.

Partea experimentală

Sinteza diclordibenzilului prin alchilarea monoclorbenzenului cu 1,2-dicloretan s-a condus la diferite rapoarte molare (tabelul 3) şi diferite concentraţii de catalizator (tabelul 4), la temperatura de 80°C, timp de 6 h, sub atmosferă de azot. Întreruperea reacţiei s-a făcut prin turnarea produsului peste apă, urmată de spălarea cu apă, apă alcalinizată şi din nou cu apă pînă la neutralizare. Purificarea produsului s-a făcut prin distilarea la presiune normală, pentru

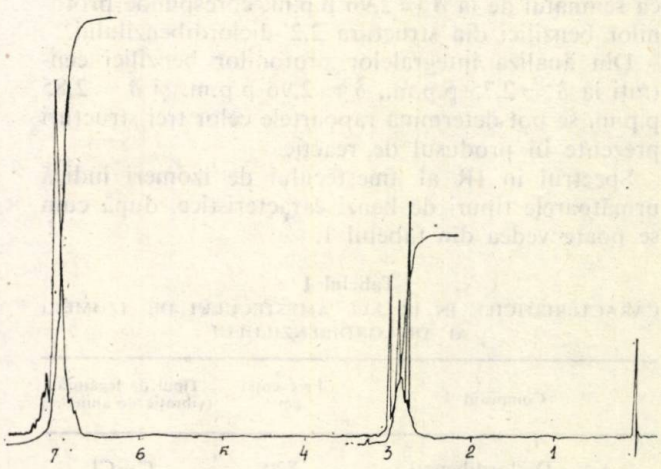


Fig. 1. Spectrul de RMN al amestecului de izomeri diclordibenzil.

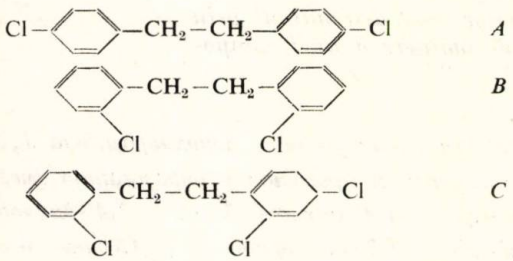
Chim. IOAN BEŞTIUC, chim. TINCA BURUIANĂ, chim. SILVIA IDRICEANU, ing. VALERIU POPESCU şi dr. ing. ADRIAN CARACULACU, Institutul de Chimie Macromoleculară „Petru Poni" — Iaşi.

îndepărtarea excesului de monoclorbenzen, după care s-a făcut o distilare la presiune redusă. S-a cules produsul ce distilă la temperatura de 150—160°C și la presiunea de 1 mm Hg.

Amestecul de izomeri s-a caracterizat prin RMN la un spectrometru JEOL 60 MHz, în $CDCl_3$, la temperatura camerei.

Rezultate și discuții

Produșii de reacție s-au caracterizat prin spectroscopie de RMN, IR, analiză elementară și cromatografie lichidă de înaltă presiune. Analiza de RMN (fig. 1), ca și cromatografia lichidă indică prezența a trei structuri izomere: 4,4'-diclordibenzil (*A*), 2,2'-diclordibenzil (*B*) și 2,4'-diclordibenzil (*C*).



Amestecul de izomeri prezintă în spectrul de RMN un multiplet centrat la $\delta = 7{,}0$ p.p.m., corespunzător protonilor aromatici, și trei tipuri de semnale centrate la $\delta = 2{,}75$ p.p.m., $\delta = 2{,}85$ p.p.m. și $\delta = 2{,}96$ p.p.m., corespunzătoare protonilor benzilici. Din spectrul de RMN nu se poate decela cu certitudine poziția semnalelor protonilor benzilici corespunzători structurii *A*, de cele ale structurii *B*.

Pentru atribuirea exactă a poziției semnalelor protonilor benzilici *para* sau *orto*-substituiți, s-au sintetizat modele de derivați cloruraţi pornindu-se de la diaminele corespunzătoare, care după diazotare sînt supuse unei reacții de înlocuire catalizată a grupei diazo cu clor.

Analiza spectrelor de RMN ale compușilor-model 4,4'-diclordibenzil (fig. 2) și 2,4'-diclordibenzil indică prezența unui singlet centrat la $\delta = 2{,}75$ p.p.m., atribuit protonilor benzilici din 4,4'-diclordibenzil și, respectiv, a unui multiplet centrat la $\delta = 2{,}85$ p.p.m., corespunzător structurii 2,4'-diclordibenzil. Rezultă că semnalul de la $\delta = 2{,}96$ p.p.m. corespunde protonilor benzilici din structura 2,2'-diclordibenzilului.

Din analiza integralelor protonilor benzilici centrați la $\delta = 2{,}75$ p.p.m., $\delta = 2{,}96$ p.p.m. și $\delta = 2{,}85$ p.p.m. se pot determina rapoartele celor trei structuri prezente în produsul de reacție.

Spectrul în IR al amestecului de izomeri indică următoarele tipuri de benzi caracteristice, după cum se poate vedea din tabelul 1.

Tabelul 1

CARACTERISTICILE ÎN IR ALE AMESTECULUI DE IZOMERI AI DICLORDIBENZILULUI

Compusul	Frecvența, cm^{-1}	Tipul de legătură, (vibrație de alungire)
4,4' - Diclordibenzil	820	C—Cl
2,4' - Diclordibenzil	750	C—Cl
2,2' - Diclordibenzil	780	C—Cl

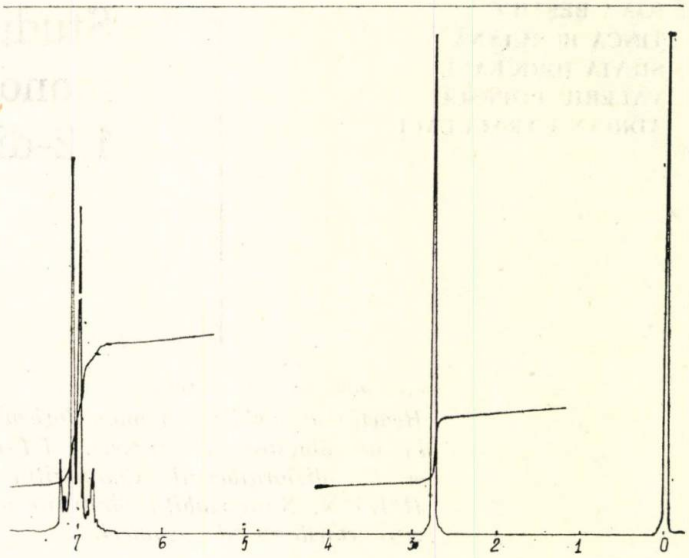


Fig. 2. Spectrul de RMN al 4,4' — diclordibenzilului.

S-au făcut încercări de separare a amestecului de izomeri prin distilare fracționată, urmată de înghețare, dar nu au condus decît la o ușoară îmbogățire în izomerul 4,4'-diclordibenzil în una din fracțiuni.

Produsul de reacție s-a caracterizat și prin analiză elementară, datele fiind prezentate în tabelul 2.

Tabelul 2

DATELE ANALIZEI ELEMENTARE

	Determinat, %	Calculat, %
C	66,55	66,93
H	4,79	4,78
Cl	26,67	28,28

În studiul privind sinteza diclordibenzilului, autorii și-au propus și găsirea condițiilor optime ale procesului de alchilare a monoclorbenzenului cu 1,2-dicloretan, luîndu-se în studiu o serie de factori care influențează mersul procesului, ca: raportul dintre reactanți (dicloretan: monoclorbenzen), concentrația de catalizator ($AlCl_3$) și durata de reacție.

1. *Raportul dintre reactanți*

La alchilarea monoclorbenzenului cu 1,2-dicloretan sînt necesare rapoarte molare scăzute de 1,2-dicloretan, față de monoclorbenzen, pentru a se împiedica desfășurarea unor reacții succesive cu produsul de reacție (diclordibenzil), care ar conduce la formarea de oligomeri și chiar polimeri.

Tabelul 3

INFLUENȚA RAPORTULUI MOLAR DINTRE REACTANȚI ASUPRA RANDAMENTULUI ÎN DICLORDIBENZIL

Proba	Raport molar dicloretan: monoclorbenzen	Randament, %
A_1	1:2	15,8
A_2	1:4	40,0
A_3	1:6	63,2
A_4	1:8	65,5
A_5	1:10	39,6

După cum se vede din tabelul 3, valori optime ale randamentului se obţin la rapoarte molare 1,2-dicloretan : monoclorbenzen de 1 : 6 şi 1 : 8, menţinîndu-se constantă concentraţia de catalizator faţă de dicloretan (4% $AlCl_3$). Cu scăderea raportului molar peste aceste valori, se constată o scădere a randamentului în diclordibenzil, probabil ca urmare a modificării concentraţiei de catalizator în masa de reacţie.

Astfel, la un raport molar de 1/20 dicloretan: monoclorbenzen şi la concentraţii mari de catalizator, 8 şi 24,5% $AlCl_3$, faţă de dicloretan, s-a constatat o creştere a randamentului în diclordibenzil la 59,6% şi, respectiv, la 72,15%.

2. *Influenţa concentraţiei de catalizator*

După cum se ştie, catalizatorul utilizat în sinteza Friedel-Crafts influenţează atît viteza de reacţie, cît şi compoziţia produselor, astfel că pe lîngă reacţia principală mai pot apărea reacţii de izomerizare, polimerizare, dezalchilare şi disproporţionare [6].

După cum rezultă din tabelul 4, odată cu creşterea concentraţiei de catalizator, randamentul în diclordibenzil suferă modificări neînsemnate, însă pentru acelaşi raport molar dicloretan : monoclorbenzen de 1:6. Caracteristicile RMN ale produsului obţinut indică o creştere a proporţiei de 4,4'-diclordibenzil o dată cu scăderea proporţiei de 2,4'- şi 2,2'-diclordibenzil.

Tabelul 4

INFLUENŢA CONCENTRAŢIEI DE CATALIZATOR ASUPRA RANDAMENTULUI ŞI COMPOZIŢIEI ÎN IZOMERI

$AlCl_3$, %	Randament, %	Compoziţie în izomeri		
		4,4' —	2,4' —	2,2' —
4	61,87	34,30	34,20	31,50
6	60,30	37,40	40,00	22,60
8	59,56	48,00	36,80	15,20

3. *Influenţa duratei de reacţie şi a temperaturii*

Studiul duratei de reacţie asupra compoziţiei în izomeri a arătat că, alături de catalizatorul prezent în sistem, o durată prea mare de reacţie ar produce izomerizări şi, probabil transalchilări. Ca durată optimă de reacţie s-a ales durata de 6 h, cînd compoziţia în izomeri este aproximativ aceeaşi: 34% 4,4'-diclordibenzil, 34% 2,4'-diclordibenzil şi 31% 2,2'-diclordibenzil.

Un alt factor care influenţează randamentul în diclordibenzil este temperatura de reacţie; s-au făcut probe la 50°C şi, respectiv, 80°C şi s-a găsit că temperatura optimă de alchilare a monoclorbenzenului cu 1,2-dicloretan este de 80°C, cînd randamentul în diclordibenzil creşte de la 21,2% la valori de circa 60%.

Concluzii

1. La alchilarea monoclorbenzenului cu 1,2-dicloretan se obţine un amestec de izomeri 4,4'-diclordibenzil, 2,4'-diclordibenzil, 2,2'-diclordibenzil cărora li s-au stabilit caracteristicile spectrale.

2. S-au găsit condiţiile optime ale procesului de alchilare a monoclorbenzenului cu 1,2-dicloretan, cînd compoziţia izomerială este aproximativ aceeaşi.

Bibliografie

1. CAUBERE, P. şi MOREAU, J. C.R. Acad. Sci., Ser. C. 269, nr. 2, 1969, p. 165.
2. BECKWITH, A. L. J. WATERS, A. W. J. Chem. Soc., 1957, p. 1665.
3. * * * Datta, Fernandes, Am. Soc., **38**, p. 1812.
4. KADE, J. pr., 2 19, 462.
5. YURA, HASHIMOTO, J. Soc. Chem. Ind.Japan., **47**, 1944, p. 814.
6. BADEA, F. „Mecanisme de reacţie în chimia organică", Ed. Ştiinţifică, Bucureşti, 1973, p. 377.

Intrat în redacţie: 18.V.1984

brevete

PROCEDEU ŞI INSTALAŢII DE SEPARARE ÎN FLUX CONTINUU A 2-(1-METILPROPIL)-4,6-DINITROFENIL-ACETATULUI

Brevet R.S.R. nr. 83437

Invenţia se referă la un procedeu şi o instalaţie de separare, în flux continuu, a 2-(1-metilpropil)-4,6,dinitrofenilacetatului de acidul acetic şi anhidrida acetică aflate în masa de reacţie, la acetilarea cu anhidridă acetică în cataliză acidă a 2-(1-metilpropil)-4,6-dinitrofenolului (dinoseb).

Conform procedeului masa de reacţie se supune evaporării în peliculă la maximum 100°C în vid, la circa 100 torr. Instalaţia pentru aplicarea procedeului este constituită dintr-o coloană cu amestecătoare statice de evaporare în peliculă care în partea inferioară este în legătură cu un vas de colectare, iar în partea superioară are o cameră de vapori legată de un schimbător de căldură, un vas de colectare a acidului acetic şi a anhidridei acetice, o coloană de spălare cu apă şi o coloană de spălare cu soluţie de hidroxid de sodiu 20%.

Procedeul are avantajul obţinerii de dinosebacetat tehnic de puritate ridicată în sistem continuu, cu siguranţă mare în exploatare, deoarece masa acetilată este supusă numai în cantităţi mici la temperaturi de maximum 100°C, vidul utilizat este convenabil, în jur de 100 torr, iar timpul de staţionare în coloana de evaporare peliculară cu amestecătoare statice este mic, asigurînd o productivitate mare. Aplicarea procesului necesită un consum mic de energie.

Dosar nr. 106053
Data înregistrării: 21.12.81
Data publicării: 28.02.84
Solicitant: Institutul de Cercetări pentru Pesticide — Bucureşti
Int. Cl.³: CO7C79/46
Titular: Combinatul Chimic—Făgăraş, Jud. Braşov

CORNELIU CRAIU
EUGEN MATEI
ION ANGELESCU
STANCA PRESECAN

Autoconsumul energetic în instalațiile de fermentare anaerobă clasice

C.Z.: 66.012:32: 577.15

Se prezintă o analiză a autoconsumului energetic în instalațiile de fermentație anaerobă cu producere de biometan. Rezultatele din grafice indică autoconsumul și disponibilul de biometan în funcție de temperatură și alimentarea instalației cu gunoi de la fermele de porci. Prin analogie, curbele pot fi extinse la alimentarea cu deșeuri în cazul tratării aerobe a apelor reziduale. În final, se prezintă avantajele recuperării de căldură cu mijloace mecanice din efluentul care rezultă.

The work presents a self-consumption analysis in plants for anaerobic digestion with bio-methane production. From the results (plotted in graphics) one can notice the self-consumption and the disponibility of bio-methane function of temperature and massic load for pig dug. By analogy, the plots can be extended for surplus sludge from the aerobic treatment of wastewaters. In the final part, the advantages of heat recovery from the emerging effluent without mechanical means are shown.

Излагается анализ самопотребления энергии на установках анаэробной ферментации с «получением биометана. Графические результаты показывают самопотребление и излишки биометана в зависимости от температуры и подачи в установку отборовсов свинарников. По аналогии, кривые могут распространяться на случай использования отходов аэробной обработки сточных вод. В заключении перечисляются преимущества рекуперирования тепла механическими способами из получающихся стоков.

Procesele de fermentare anaerobă a substanțelor organice biodegradabile pot avea loc la temperaturi cuprinse între 10 și 60°C și au fost clasificate, în funcție de temperatură, în procese: criofile, mezofile și termofile.

Pentru transformări la viteze acceptabile ale biomasei în biometan, se impune un regim superior temperaturii de 30°C. Necesarul de energie pentru preîncălzirea influentului reprezintă, împreună cu pierderile de căldură ale fermentatorului, necesarul cel mai important de energie. După cum se știe [6], din reacțiile de bază ale procesului de transformare anaerobă rezultă:

$$C_6H_{12}O_6 \rightarrow 3CO_2 + 3CH_4 + 144\ J/mol\ (+34{,}4\ cal/mol)$$

$$CH_3-\underset{\displaystyle CH_3}{\overset{\displaystyle NH_2}{\underset{|}{\overset{|}{CH}}}}-\underset{\displaystyle H}{\overset{}{\underset{|}{\overset{|}{C}}}}-COOH + 2H_2O \rightarrow$$

$$\rightarrow CH_3-\underset{\displaystyle CH_3}{\underset{|}{CH}}-COOH + NH_3 + CO_2 + 4H$$

$$2CH_3-\underset{\displaystyle CH_3}{\underset{|}{CH}}-COOH + 2H_2O \rightarrow 5CH_4 + 3CO_2$$

$$CO_2 + 4H_2 \rightarrow CH_4 + 2H_2O$$

Compoziția gazului produs prin fermentarea anaerobă este;

CH_4	55–72% vol.
CO_2	28–35%
H_2, H_2S, N_2, NH_3	2–4% [3]

Puterea calorică inferioară a biometanului este cuprinsă între 19 000 și 25 100 kJ/Nm³ sau (4500 — 6 000 kcal/Nm³) [1, 2], ceea ce corespunde la 0,6—0,7 l combustibil de calorifer pe Nm³ biometan [3].

În cazul unei instalații de fermentare anaerobă în regim mezofil, cu temperatură de lucru cuprinsă între 30 și 45°C, se impune o ridicare a temperaturii influentului la cea de regim a fermentatorului, mai ales în timp de iarnă. Pentru exemplificare, se alege o instalație de fermentare de 1 000 m³, cu timp de retenție hidraulică de 15 zile și cu o alimentare de 66 m³, respectiv 4 t substanță organică alimentată zilnic, cu o concentrație de 2÷6% S.Oi (substanță organică volatilă) [2, 7].

Ing. CORNELIU CRAIU, Institutul de Cercetări și Proiectări pentru Epurarea Apelor Reziduale-București.
Ing. EUGEN MATEI, Întreprinderea Agricolă de Stat-Zimnicele.
Ing. ION ANGELESCU, Unitatea Agroindustrială — Timișoara.
Prof. fiz. STANCA PRESECAN, Liceul „Babeș Bolyai" — Tîrgu-Mureș.

CORNELIU CRAIU
EUGEN MATEI
ION ANGELESCU
STANCA PRESECAN

Autoconsumul energetic în instalațiile de fermentare anaerobă clasice

C.Z.: 66.012:32: 577.15

Se prezintă o analiză a autoconsumului energetic în instalațiile de fermentație anaerobă cu producere de biometan. Rezultatele din grafice indică autoconsumul și disponibilul de biometan în funcție de temperatură și alimentarea instalației cu gunoi de la fermele de porci. Prin analogie, curbele pot fi extinse la alimentarea cu deșeuri în cazul tratării aerobe a apelor reziduale. În final, se prezintă avantajele recuperării de căldură cu mijloace mecanice din efluentul care rezultă.

The work presents a self-consumption analysis in plants for anaerobic digestion with bio-methane production. From the results (plotted in graphics) one can notice the self-consumption and the disponibility of bio-methane function of temperature and massic load for pig dug. By analogy, the plots can be extended for surplus sludge from the aerobic treatment of wastewaters. In the final part, the advantages of heat recovery from the emerging effluent without mechanical means are shown.

Излагается анализ самопотребления энергии на установках анаэробной ферментации с «получением биометана. Графические результаты показывают самопотребление и излишки биометана в зависимости от температуры и подачи в установку отборовсов свинарников. По аналогии, кривые могут распространяться на случай использования отходов аэробной обработки сточных вод. В заключении перечисляются преимущества рекуперирования тепла механическими способами из получающихся стоков.

Procesele de fermentare anaerobă a substanțelor organice biodegradabile pot avea loc la temperaturi cuprinse între 10 și 60°C și au fost clasificate, în funcție de temperatură, în procese: criofile, mezofile și termofile.

Pentru transformări la viteze acceptabile ale biomasei în biometan, se impune un regim superior temperaturii de 30°C. Necesarul de energie pentru preîncălzirea influentului reprezintă, împreună cu pierderile de căldură ale fermentatorului, necesarul cel mai important de energie. După cum se știe [6], din reacțiile de bază ale procesului de transformare anaerobă rezultă:

$$C_6H_{12}O_6 \rightarrow 3CO_2 + 3CH_4 + 144\ J/mol\ (+34{,}4\ cal/mol)$$

$$CH_3-\underset{\displaystyle CH_3}{\overset{\displaystyle NH_2}{\underset{|}{\overset{|}{CH}}}}-\underset{\displaystyle H}{\overset{}{\underset{|}{\overset{|}{C}}}}-COOH + 2H_2O \rightarrow$$

$$\rightarrow CH_3-\underset{\displaystyle CH_3}{\underset{|}{CH}}-COOH + NH_3 + CO_2 + 4H$$

$$2CH_3-\underset{\displaystyle CH_3}{\underset{|}{CH}}-COOH + 2H_2O \rightarrow 5CH_4 + 3CO_2$$

$$CO_2 + 4H_2 \rightarrow CH_4 + 2H_2O$$

Compoziția gazului produs prin fermentarea anaerobă este;

CH_4	55–72% vol.
CO_2	28–35%
H_2, H_2S, N_2, NH_3	2–4% [3]

Puterea calorică inferioară a biometanului este cuprinsă între 19 000 și 25 100 kJ/Nm³ sau (4500 — 6 000 kcal/Nm³) [1, 2], ceea ce corespunde la 0,6—0,7 l combustibil de calorifer pe Nm³ biometan [3].

În cazul unei instalații de fermentare anaerobă în regim mezofil, cu temperatură de lucru cuprinsă între 30 și 45°C, se impune o ridicare a temperaturii influentului la cea de regim a fermentatorului, mai ales în timp de iarnă. Pentru exemplificare, se alege o instalație de fermentare de 1 000 m³, cu timp de retenție hidraulică de 15 zile și cu o alimentare de 66 m³, respectiv 4 t substanță organică alimentată zilnic, cu o concentrație de 2÷6% S.Oi (substanță organică volatilă) [2, 7].

Ing. CORNELIU CRAIU, Institutul de Cercetări și Proiectări pentru Epurarea Apelor Reziduale-București.
Ing. EUGEN MATEI, Întreprinderea Agricolă de Stat-Zimnicele.
Ing. ION ANGELESCU, Unitatea Agroindustrială — Timișoara.
Prof. fiz. STANCA PRESECAN, Liceul „Babeș Bolyai" — Tîrgu-Mureș.

Tabelul 1

Nr. crt.	S·Oi, %	Cantitate. S·Oi, kg/zi	Producția de biometan la diverse temperaturi, Nm³/zi					Observații
			20°C	30°C	35°C	40°C	60°C	
1	2	1 300	265	470	535	585	650	Producția este dată pentru nămol biologic excedentar
2	3	2 000	420	820	820	900	1 000	
3	4	2 600	545	936	1 065	1 170	1 300	
4	5	3 300	690	1 190	1 350	1 485	1 650	
5	6	4 000	840	1 420	1 600	1 800	2 000	

Tabelul 2

Alimentarea, 60 000 kg/zi	Temperatura de regim, °C				
	20	30	35	40	60
Necesar, Gcal/zi	0,9	1,5	1,8	2,1	3,3
Necesar, biometan Nm³/zi	205	340	410	480	750

Producția de biometan pe 1 kg materie organică transformată din ape uzate menajere, în funcție de temperatură, este dată în figura 1. Gradul de transformare a S.Oi este de 45 la 50% [1—6].

Producția de biometan estimată, în funcție de concentrația influentului în S.Oi, temperatură și amestecare, este redată în tabelul 1.

Tabelul 3

Nr. crt.	S Oi, %	Gi S Oi, kg/zi	Producția de biometan, pe timp de iarnă, după scăderea preîncălzirii influentului, Nm³/zi				
			20°C	30°C	35°C	40°C	60°C
1	2	1 300	70	130	125	105	— 100
2	3	2 000	215	380	410	420	— 250
3	4	2 600	320	600	655	690	550
4	5	3 300	485	850	940	1 005	900
5	6	4 000	635	1 080	1 190	1 320	1 250

Tabelul 4

Alimentarea 60 000 kg/zi	T 20°C	30°C	35°C	40°C	60°C
Necesar de preîncălzire, Gcal/zi	0,9	1,5	1,8	2,1	3
Pentru amestecare și apă caldă, kWh/zi	336	336	336	336	336
Autoconsum total, Nm³/zi gaz	440	575	645	725	989

Tabelul 5

Nr. crt.	S·Oi, %	Încărcarea S·Oi, kg/zi	Producția netă după scăderea autoconsumurilor energetice, Nm³/zi				
			20°C	30°C	35°C	40°C	60°C
1	2	1 300	—165	—105	—110	—140	— 335
2	3	2 000	— 20	145	175	175	15
3	4	2 600	105	360	420	445	315
4	5	3 300	250	615	705	760	765
5	6	4 000	400	845	955	1 075	1 015

Tabelul 6

Alimentarea, 60 000 kg/zi	Temperatura în fermentator, °C					
	20	30	35	40	50	60
Autoconsum total, Nm³/zi	82	136	146	164	218	273

Tabelul 7

Nr. crt.	S·Oi, %	S·Oi, kg/zi	Producția disponibilă de biometan, Nm³/zi				
			20°C	30°C	35°C	40°C	60°C
1	2	1 300	913	389	389	421	377
2	3	2 000	336	585	764	736	727
3	4	2 600	463	800	919	1 006	1 027
4	5	3 300	608	1 054	1 204	1 321	1 377
5	6	4 000	758	1 284	1454	1 636	1 727

Necesarul de energie pentru aducerea influentului la temperatura de lucru se poate estima aplicînd relația:

$$V = \frac{Gi \cdot Csp \cdot Dt}{Pci \cdot \eta} \text{ Nm}^3/\text{zi}$$

în care:

V este volumul de biometan consumat, Nm³/zi
Gi — cantitatea alimentată, kg/zi
Csp — căldura specifică, Kcal/kg·°C
Dt — diferența de temperatură·°C
Pci — puterea calorifică a biogazului, 5500 Kcal/Nm³
η — randamentul cazanului 80% estimat.

La o alimentare de 60 m³/zi, în timp de iarnă, cînd influentul poate avea +5°C, necesarul de energie este cel dat în tabelul 2.

Deci producția de biometan pe timp de iarnă este cea prezentată în tabelul 3.

Autoconsumul pe timp de iarnă pentru preîncălzirea influentului este important și trebuie redus.

Aceste pierderi reprezintă 27 pînă la 100% din producție, în funcție de parametrii de lucru.

Din figura 1 și tabelul 3, producția optimă de biogaz în funcție de temperatură și concentrația în S·Oi, rezultă regimul optim de exploatare a instalațiilor fără recuperarea căldurii care sînt neeconomice sub 3% S·Oi în influent.

Pentru amestecarea biomasei într-un fermentator de 1000 m³ este necesară o pompă de 80 m³/h, cu o putere de 11 kW, iar pentru apa caldă ce preîncălzește influentul, o pompă de 15 m³/h și o putere de 3 kW. Consumul de energie va fi $(11 + 3) \times 24 = 336$ kWh/zi.

Din practică, pentru 1 kWh se consumă circa 0,7 Nm³ biometan. Energia termică de la grupul motor-generator poate acoperi pierderile de căldură ale instalației. Echivalentul în biometan al consumului de energie electrică este de 336 kWh × 0,7 = 235 = 235 Nm³/zi biometan.

Autoconsumul total din producție pe timp de iarnă este dat în tabelul 4.

Producția disponibilă pentru alte scopuri pe timp de iarnă, la capacitatea și condițiile menționate, este cea arătată în tabelul 5.

Din figura 2 și tabelul 5 rezultă eficiența energetică și necesitatea creșterii concentrației în substanță organică volatilă a influentului de peste 3%, iar temperatura de lucru trebuie să fie cuprinsă între 37 și 40°C.

Așa cum rezultă, se impune eliminarea pierderilor de căldură cu efluentul și a consumului de energie pentru amestecarea biomasei, ținînd seamă că instalația de fermentare anaerobă cu producție de bio-

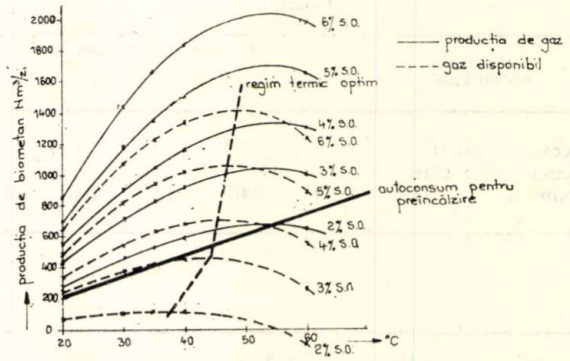


Fig. 1. Producția de gaz în funcție de temperatură și conținut de substanță organică volatilă în instalațiile clasice cu capacitatea de 1000 m³.

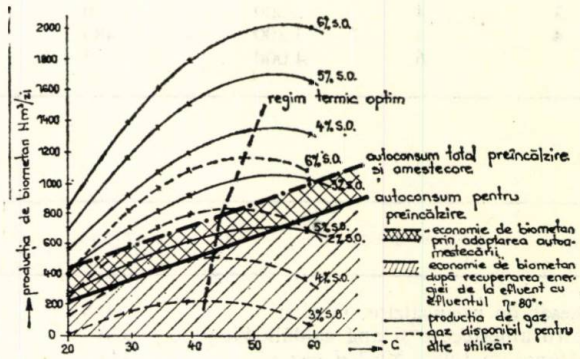


Fig. 2. Producția de gaz în funcție de temperatură și conținutul de substanțe organice volatile în instalațiile clasice cu capacitatea de 1000 m³.

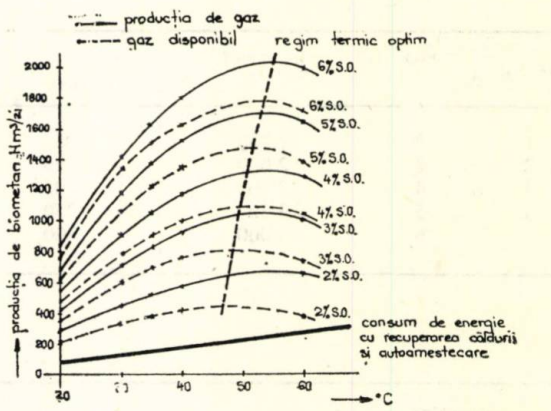


Fig. 3. Producția de gaz în funcție de temperatură și conținutul de substanțe organice volatile în instalațiile cu recuperarea căldurii și autoamestecare cu capacitatea de 1000 m³.

metan trebuie şi poate deveni o instalaţie energetică, concomitent cu stabilizarea nămolurilor biologice sau a dejecţiilor animaliere.

Utilizîndu-se sisteme de recuperare a energiei de la efluent la influent şi utilizîndu-se presiunea biometanului pentru autoamestecare, producţia disponibilă de biometan creşte substanţial, iar concentraţiile în influent a S.O. pot scădea sub 2‰, fermentarea anaerobă rămînînd economică.

La o instalaţie pentru biometan de 1 000 m^3, cu autoamestecare şi recuperarea de căldură de la efluent la influent, utilizînd un schimbător de căldură de mare suprafaţă cu convecţie naturală, autoconsumul de biometan poate fi redus, în funcţie de temperatură şi concentraţia în S.O., după cum rezultă din tabelul 6.

În această situaţie, producţia disponibilă de biometan pentru instalaţia menţionată este dată în tabelul 7.

Dacă se au în vedere şi pierderile de căldură în exterior prin izolaţie, autoconsumul de energie nu poate depăşi 20% din producţia de gaz, ceea ce atestă că o instalaţie de fermentare anaerobă este energetic activă.

Diferenţele dintre o instalaţie clasică şi una cu autoamestecare şi recuperare de căldură pot fi urmărite prin compararea figurilor 2 şi 3 sau a tabelelor 5 şi 7, din care rezultă progresul tehnico-economic.

Bibliografie

1. * * * DEGRÉMONT. Mémento Technique de l'Eau. ed. a 8-a, Ed. Technique et Documentation, Paris, 1979.
2. NEGULESCU, M. ,,Epurarea apelor uzate orăşeneşti", Ed. Tehnică, Bucureşti, 1978.
3. LAFFERTY, R. M.. Biogaz Dichtung und Wahrheit Biogas-Status-seminar, Graz, 6—9 mai 1982.
4. Wise, D. L. (editor) ,,Fuel Sas Production from Biomass", vol. I, şi II, CRC Press. Florida, S.U.A., 1981.
5. PANHOLZER. M. Einflüssgroessen der Theoretischen Gasansheute und Abschätzung des Biogaspotentials der Oster Laudwintschaft, Biogas — Statusseminar, Gratz, 6—9 mai, 1982.
6. ROQUE, H. ,,Fondaments théoriques du traitement biologique des eaux", ed. II. Ed. Technique et Documentation. Paris, 1980.
7. CHIRIAC, V., GHEDERIM, V., IONESCU SISESTI, şi NEGULESCU, L., ,,Epurarea apelor uzate şi valorificarea reziduurilor din industria alimentară şi zootehnie", Ed. Ceres, Bucureşti, 1977.

Intrat în redacţie: 4.IX.1984

recenzii

V. PATRICIU: **„Nichelul şi cobaltul".** Ed. Tehnică, Bucureşti, 1984, 200 pag.

În lucrarea apărută în seria „Substanţe minerale utile" dezvoltă argumentele privind posibilităţile de realizare a unei producţii proprii de nichel şi cobalt. Evident, cercetările geologice şi tehnologice sînt încă în curs, dar, într-un timp relativ scurt, valoroase studii întocmite de numeroşi şi competenţi cercetători au fost prezentate forurilor tehnico-ştiinţifice de specialitate. Lipsea însă o documentare de ansamblu, accesibilă tuturor, inclusiv studenţilor, o lucrare care să pună în evidenţă caracteristicile acestor două metale, evoluţia pe plan mondial a producţiei şi progresul tehnicii în folosirea acestora.

Volumul prezintă în text, tabele şi diagrame evoluţia producţiei, consumului şi rezervelor. Deşi datele despre nichel sînt mai numeroase decît pentru cobalt, studiul în comun al acestor două metale este foarte indicat, pentru faptul că ele se găsesc asociate în cea mai mare parte a zăcămintelor din care extracţia minieră este comună pentru minereurile ambelor metale. Această situaţie decurge din strînsa înrudire geochimică a elementelor cobalt şi nichel, ale căror afinităţi chimice sînt foarte categorice. Ele încep cu dimensiunea razei ionice şi greutatea atomică, ceea ce le situează în imediata vecinătate ca număr de ordine.

Nivelul înalt ştiinţific la care se prezintă lucrarea „Nichelul şi cobaltul" este dovedit de fiecare capitol, începînd cu metalogenia şi raporturile dintre geotectonică şi metalogeneză. Urmează un capitol care prezintă rezultatele unor cercetări fundamentale privind geochimia nichelului şi cobaltului. Se insistă apoi asupra geochimiei, ca metodă analitică şi de prospectare, conturîndu-se posibilitatea de identificare a zăcămintelor de nichel şi cobalt. De asemenea, un subcapitol special tratează contribuţia deosebită a aplicării matematicii şi geochimiei la cercetarea distribuţiei elementelor utile din scoarţa terestră, în funcţie de mineralele care alcătuiesc rocile comune. Tratarea amănunţită a proprietăţilor geochimice ale elementelor pe care le căutăm este foarte necesară pentru a cunoaşte afinităţile lor cu alte substanţe minerale sau roci.

Cu cît este mai bine analizată geneza variată a diferitelor acumulări de metale, cu atît mai just sînt orientate cercetările geologice şi geochimice pe regiunile în care ar exista mai multe perspective în obţinerea unor rezultate pozitive concludente.

În capitolele referitoare la geochimie, sînt analizate atît cauzele care apropie aceste două elemente, cît şi cele care le deosebesc. Geochimia contribuie direct la clarificarea tuturor aspectelor comportării chimice şi geologice a elementelor, dar pentru modul cum a decurs istoria acestor două metale, explicarea ar fi dificilă, deoarece aceste metale au fost folosite cu milenii înainte de a fi fost ştiinţific identificate.

Geochimia, ca ştiinţă dedicată cercetării legităţilor care guvernează distribuţia elementelor chimice şi izotopii lor în învelişul şi interiorul Terei, studiază istoria naturală a tuturor atomilor elementelor din pămînt, deci nu se limitează la acumularea datelor analitice pentru interpretarea geologică. Pentru lucrarea de faţă, geochimia prezintă o importanţă deosebită, deoarece analizează însăşi raporturile dintre structura atomilor şi legile de răspîndire ale celor două metale, nichelul şi cobaltul. În consecinţă, se dau indicaţii foarte preţioase pentru orientarea justă a prospecţiunilor şi explorărilor, clarificînd posibilităţile de a căuta şi găsi noi zăcăminte exploatabile.

Lucrarea se adresează lucrătorilor din industria extractivă minieră (geologi, ingineri, economişti, subingineri, tehnicieni) şi celor din comerţul exterior, putînd fi utilă, de asemenea, studenţilor şi elevilor din institutele şi şcolile de specialitate.

D. I. MARCHIDAN

LIVIU ONICIU
IOAN A. SILBERG
FLORENTINA CIOMOŞ

Electrosinteza adiponitrilului

III. Aspecte tehnologice

C.Z.: 547.476.6

Se descriu şi se discută comparativ mai multe tipuri de reactoare electrochimice utilizate în electrosinteza adiponitrilului. Se fac unele estimări privind productivitatea şi eficienţa economică ale acestor reactoare. Sînt prezentate şi descrise în detaliu trei scheme tehnologice de electrosinteză a adiponitrilului.

Several types of electrochemical reactors used in the electrosynthesis of adiponitrile are described and comparatively discussed. Their productivity and economic efficiency is assessed. Three technological flow-sheets for manufacturing adiponitrile by electrosynthesis are described in detail.

Описывается и обсуждается несколько типов электрохимических реакторов, применяемых в электросинтезе адипонитрила. Оцениваются производительность и экономическая эффективность этих реакторов. Описывается подробно три технологические схемы электросинтеза адипонитрила.

În această lucrare se face o analiză comparativă a aspectelor tehnologice, energetice şi economice care caracterizează procedeele industriale ce au ca scop electrosinteza adiponitrilului.

Interesul pentru adiponitril este justificat de faptul că această substanţă este unicul punct de plecare spre hexametilendiamină, care, împreună cu acidul adipic, reprezintă materiile prime pentru obţinerea fibrei poliamidice 6,6 (nylonul original).

Poliamida 6,6 prezintă o serie de însuşiri care o fac de neînlocuit în anumite domenii ale tehnicii industriale, precum şi în aplicaţii speciale. Chiar şi după mai bine de 50 ani de la descoperire şi industrializare, ea face obiectul unei producţii de mare tonaj (70 000 t/an [1]) într-o serie de ţări puternic industrializate, ca: S.U.A., R.F.G., U.R.S.S., Japonia etc.

Poliamida 6,6 este un polimer de policondensare a acidului adipic cu hexametilendiamina:

$$n\ HOOC-(CH_2)_4-COOH + n\ H_2N-(CH_2)_6-NH_2 \xrightarrow{-nH_2O}$$

$$\rightarrow -[CO-(CH_2)_4-CO-NH-(CH_2)_6-NH]_n- \qquad (1)$$

Deşi se cunosc mai multe variante de sinteză pentru obţinerea hexametilendiaminei, prezintă interes după cum s-a mai amintit, numai hidrogenarea adiponitrilului, obţinut la rîndul lui în mod avantajos prin electrohidrodimerizarea acrilonitrilului:

$$2\ CH_2=CH-CN + 2e^- + 2H^+ \rightarrow NC-(CH_2)_4-CN \qquad (2)$$

$$NC-(CH_2)_4-CN + 4\ H_2 \rightarrow H_2N-(CH_2)_6-NH_2 \qquad (3)$$

Pe plan mondial, electrosinteza adiponitrilului se găseşte în plin avînt, graţie faptului că, pe lîngă o importantă economie de energie, alternativa electrochimică este complet nepoluantă şi a beneficiat, relativ recent, de o modernizare în producerea materiei prime, acrilonitrilul, prin amonoxidarea în condiţii net avantajoase a propilenei (procedeu Sohio).

În acest sens este sugestiv faptul că, examinînd evoluţia numărului de documente tehnice referitoare la electrosinteza adiponitrilului în intervalul 1963—1980, se constată existenţa unui maxim bine conturat în jurul anilor 1970—1971, urmată de o relativă scădere a interesului pentru această problemă în intervalul 1975—1978, pentru ca, în ultimii ani, interesul să înregistreze un reviriment (fig. 1—3).

În acest context, un deosebit interes prezintă şi faptul că industrializarea în 1965 de către firma Monsanto a electrosintezei adiponitrilului a reprezentat prima electrosinteză organică intrată în circuitul producţiei industriale de mare tonaj [3—9]. Aceasta demonstrează că într-o perioadă în care nu exista o opinie formată în favoarea electrosintezei organice moderne avantajele tehnico-economice ale procedeului au impus-o în mod categoric.

I. Reactoare electrochimice

1. *Tipuri de reactoare electrochimice*

Electrosinteza organică se efectuează cu precădere în reactoare electrochimice cu circulaţie externă.

Reactorul electrochimic ideal trebuie să îndeplinească o serie de cerinţe, dintre care se amintesc:

— valoare mare a raportului dintre suprafaţa electrodului de lucru şi volumul reactorului;
— potenţial de electrod uniform;
— rezistenţă ohmică internă mică;
— transfer de masă şi transfer de căldură bune;

Prof. dr. doc. chim. LIVIU ONICIU, Universitatea „Babeş Bolyai" — Cluj-Napoca, Facultatea de Tehnologie Chimică.
Dr. chim. IOAN A. SILBERG şi chim. FLORENTINA CIOMOŞ, Institutul de Energetică Chimică şi Biochimică, filiala Cluj-Napoca.

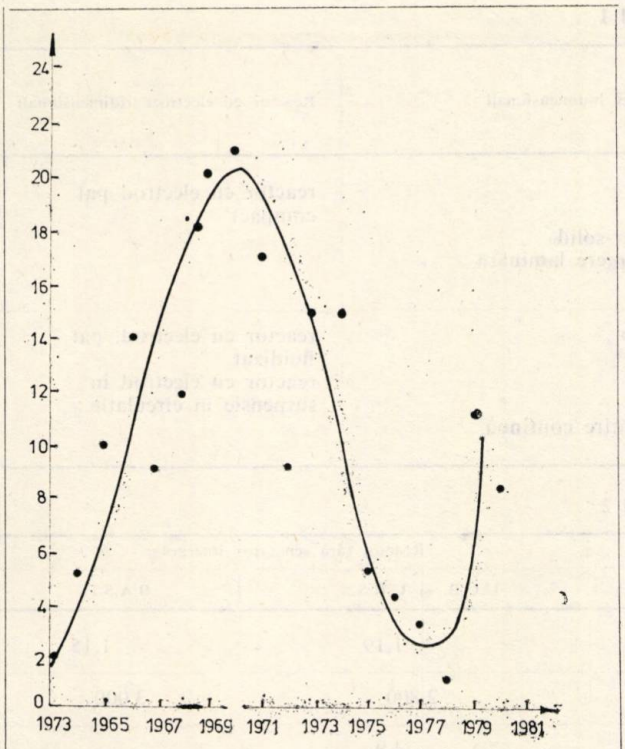


Fig. 1. Evoluţia în timp a numărului documentelor tehnice privind electrosinteza adiponitrilului (ADN).

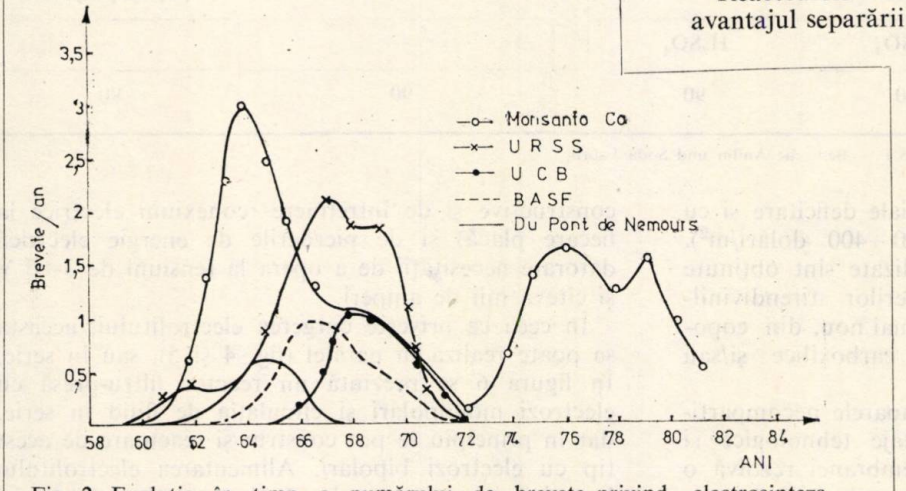


Fig. 2. Evoluţia în timp a numărului de brevete privind electrosinteza ADN aparţinînd firmelor producătoare de ADN.

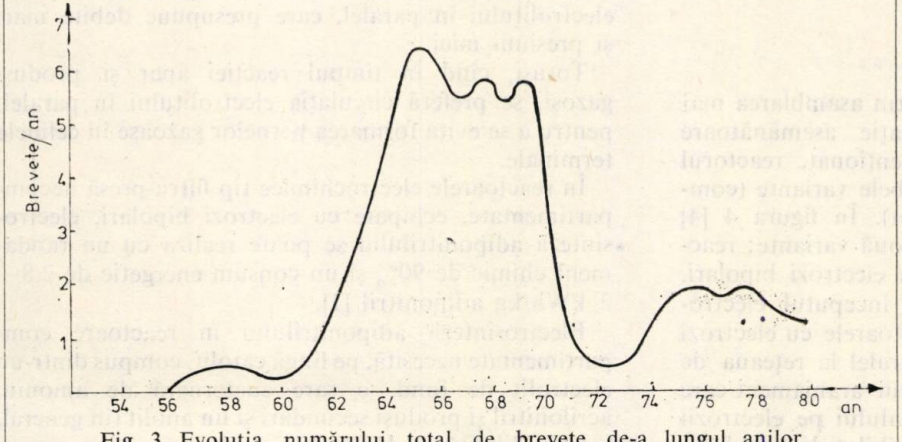


Fig. 3. Evoluţia numărului total de brevete de-a lungul anilor.

— funcţionare continuă;
— simplitate constructivă;
— posibilitatea eliminării produşilor gazoşi.

La o analiză atentă, multe din aceste deziderate au laturi contradictorii, astfel că alegerea caracteristicilor constructive optime reprezintă o problemă tipică de compromis.

O privire de ansamblu asupra tipurilor de reactoare actualmente în uz permite gruparea lor conform schemei din tabelul 1 [10].

În electrosinteza adiponitrilului au fost utilizate şase dintre tipurile de reactoare electrochimice menţionate în tabelul 1, şi anume:

a) reactorul filtru-presă;
b) reactorul cu film subţire (curgere laminară);
c) reactorul cu anod scufundat;
d) reactorul cu fante capilare;
e) reactorul cu electrod în suspensie, în circulaţie;
f) reactorul cu electrolit polimer solid.

Un alt criteriu de clasificare a reactoarelor electrochimice îl constituie prezenţa sau absenţa separatorului interpolar (aproape în exclusivitate membrană schimbătoare de ioni în reactoarele moderne, dar şi diafragme etc.).

Astfel, electrosinteza adiponitrilului se poate efectua în reactoare electrochimice compartimentate (cazurile *a*, *e* şi *f*) sau în reactoare necompartimentate (tipurile *a-d*).

Reactoarele compartimentate [11—29] prezintă avantajul separării spaţiului catodic de spaţiul anodic şi evită scurtcircuitele chimice şi electrochimice dintre produşii de reacţie şi reactanţi/intermediari şi (în cazul procesului Monsanto original [4]) oxidarea sărurilor cuaternare de amoniu încorporate în fondul electrolitic.

Din păcate, aceste reactoare prezintă o serie de dezavantaje. Prezenţa membranei schimbătoare de ioni introduce o cădere ohmică suplimentară şi cauzează o scădere a randamentului de curent, precum şi un efect Joule, care cu timpul poate deteriora membrana, cauzînd influenţe negative asupra desfăşurării procesului. Preluarea căldurii disipate cu solă sau alte amestecuri de răcire măreşte preţul de cost al adiponitrilului.

Alt dezavantaj constă în necesitatea înlocuirii periodice a membranelor deteriorate cu întreruperi inerente ale fluxului tehnologic (demontarea şi reetanşarea reactorului, cu pierderile caracteristice fiecărei porniri pînă la intrarea instalaţiei în regim de lucru).

De asemenea, trebuie menţionat şi un alt aspect, deloc neglijabil, şi anume, faptul că, deocamdată, membranele schim-

Tabelul 1

Densitatea electrozilor / Dinamica electrozilor	Reactor cu electrozi bidimensionali	Reactor cu electrozi tridimensionali
Reactor cu electrozi staţionari	reactor filtru-presă reactor cu fante capilare reactor cu electrolit polimer-solid reactor cu film subţire, curgere laminară reactor cu anod scufundat	reactor cu electrod pat compact
Reactor cu electrozi nestaţionari	reactor cu electrod vibrator reactor cu electrod rotitor reactor cu electrod cu curăţire continuă	reactor cu electrod, pat fluidizat reactor cu electrod în suspensie în circulaţie

Tabelul 2

Parametrul	Reactor cu separator interpolar		Reactor fără separator interpolar	
	Monsanto	Asahi	U.C.B. şi U.R.S.S.	B.A.S.F.
Consum ACN, t/t	1,12	1,10	1,19	1,15
kWh/t	5 300	4 000	2 800	3 000
Abur, t/t	—	5	4,9	—
Electrolit (catolit)	sare McKee	$(C_2H_5)_4N_2SO_4$	K_2HPO_4, $[(C_2H_5)_4N]$ OH	$[(C_2H_5)_4N]$ OH, apă, izopropanol
Anolit	H_2SO_4	H_2SO_4	—	—
Randament chimic	90	90	90	90

U.C.B. — Union Chimique Belgique; B.A.S.F. — Badische Anilin und Soda Fabrik

bătoare de ioni reprezintă materiale deficitare şi cu preţ de cost foarte ridicat (200—400 dolari/m^2). Membranele cel mai frecvent utilizate sînt obţinute din derivaţi sulfonaţi ai copolimerilor stirendivinilbenzenul sau stirenbutadienă, iar mai nou, din copolimeri perfluoruraţi cu grupări carboxilice şi/sau sulfonice.

În comparaţie cu primele, reactoarele necompartimentate [30—34] prezintă avantaje tehnologice şi economice atrăgătoare. Lipsa membranei rezolvă o serie de dificultăţi constructive, permit o exploatare îndelungată şi asigură un preţ de cost scăzut al produsului obţinut.

a. *Reactorul de tip filtru-presă*

Acest tip de reactor se obţine prin asamblarea mai multor electrozi într-o configuraţie asemănătoare filtrului-presă. După cum s-a menţionat, reactorul filtru-presă poate fi realizat în ambele variante (compartimentat sau necompartimentat). În figura 4 [4] şi figura 5, se pot urmări aceste două variante; reactoarele respective sînt echipate cu electrozi bipolari. Trebuie menţionat faptul că, la începutul electrosintezei, foarte frecvente erau reactoarele cu electrozi monopolari, legaţi în serie sau paralel la reţeaua de alimentare. Marele avantaj al acestui aranjament care permite controlul strict al potenţialului pe electrozii fiecărei celule a reactorului este anihilat de probleme constructive şi de întreţinere (conexiuni electrice la fiecare placă) şi de pierderile de energie electrică datorate necesităţii de a opera la tensiuni de 3—5 V şi cîteva mii de amperi.

În ceea ce priveşte curgerea electrolitului, aceasta se poate realiza în paralel (fig. 4 şi 5), sau în serie. În figura 6 se prezintă un reactor filtru-presă cu electrozi monopolari şi circulaţia de fluid în serie, dar în principiu se pot construi şi reactoare de acest tip cu electrozi bipolari. Alimentarea electrolitului în serie este mai avantajoasă, deoarece la debite mici şi presiuni mari consumurile energetice necesare recirculării sînt mai mici în comparaţie cu alimentarea electrolitului în paralel, care presupune debite mari şi presiuni mici.

Totuşi, cînd în timpul reacţiei apar şi produşi gazoşi, se preferă circulaţia electrolitului în paralel, pentru a se evita formarea pernelor gazoase în celulele terminale.

În reactoarele electrochimice tip filtru-presă necompartimentate, echipate cu electrozi bipolari, electrosinteza adiponitrilului se poate realiza cu un randament chimic de 90% şi un consum energetic de 2,8—3 kWh/kg adiponitril [1].

Electrosinteza adiponitrilului în reactoare compartimentate necesită, pe lîngă catolit, compus dintr-un electrolit de fond, o sare cuaternară de amoniu, acrilonitril şi produşi secundari şi un anolit (în general, soluţie diluată de H_2SO_4).

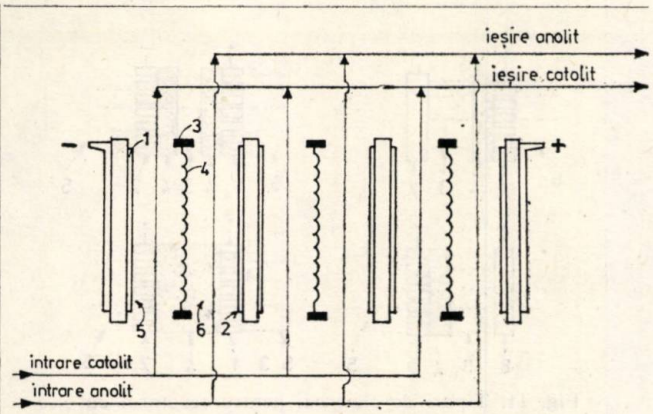


Fig. 4. Reactor electrochimic tip filtru-presă, bipolar, compartimentat, cu circulaţia electrolitului în paralel:
1 — catozi; *2* — anozi; *3* — garnituri de etanşare distanţare; *4* — membrane; *5* — spaţiu catodic; *6* — spaţiu anodic.

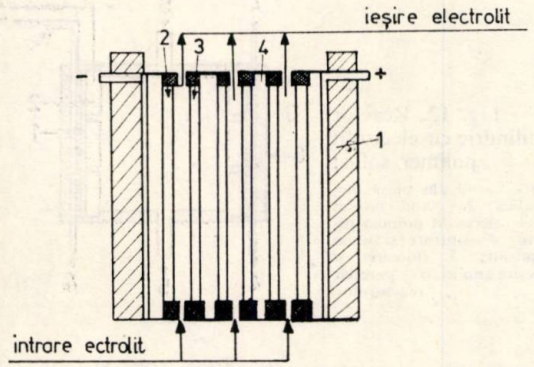


Fig. 5. Reactor electrochimic tip filtru-presă, bipolar, necompartimentat, cu circulaţia electrolitului în paralel:
1 — placă de strîngere; *2* — catod; *3* — anod; *4* — suport electrozi

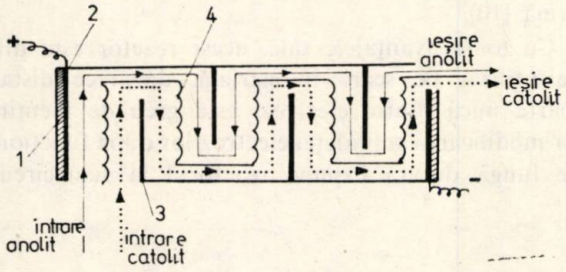


Fig. 6. Reactor electrochimic tip filtru-presă, bipolar, compartimentat, cu circulaţia electrolitului în serie:
1 — placă de strîngere; *2* — anod; *3* — catod; *4* — membrană.

Iniţial, firma Monsanto utiliza săruri McKee (*p*-toluensulfonat de trietilamoniu) puţin disociate, încît, pentru a se obţine o densitate de curent de 200 mA/cm², era necesară o tensiune la borne de ~ 20 V/celulă. Firma Asahi, utilizînd o soluţie apoasă de sulfat de tetraetilamoniu, a atins densităţi de curent de 200—300 mA/cm², la o tensiune la borne mult mai mică [1].

Tabelul 2 prezintă o comparaţie între performanţele reactoarelor compartimentate şi necompartimentate.

b. *Reactorul cu film subţire (curgere laminară)*

Mai recent, 1980 [38] s-a semnalat utilizarea acestui reactor la electrosinteza adiponitrilului. El este alcătuit (fig. 7) din bare orizontale (*3*), catod, (*1*) anod, printre care curge laminar de sus în jos pelicula de electrolit (*2*).

Acest tip de reactor a fost utilizat cu succes şi la obţinerea acidului sebacic şi a oxidului de propilenă. Atrage atenţia faptul că, realizînd curgerea electrolitului prin cădere liberă, reactorul nu necesită pompe de recirculaţie. Dacă viteza de curgere realizată devine suficientă pentru reîmprospătarea stratului de lîngă catod, în condiţiile utilizării unor concentraţii mari de acrilonitril (permise de utilizarea stratului laminar, în care căderile ohmice sînt neglijabile) şi dacă se poate opera în variantă bipolară fără

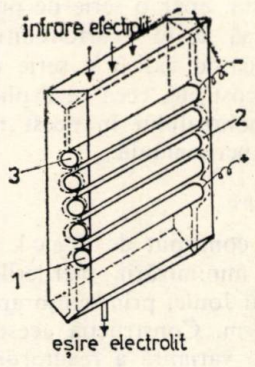


Fig. 7. Reactor cu film subţire, curgere laminară:
1 — anod; *2* — pelicula de electrolit; *3* — catod.

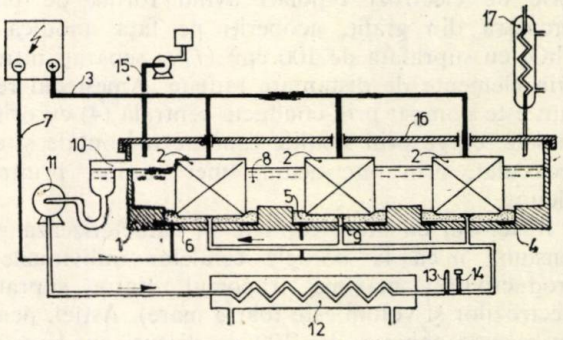


Fig. 8. Reactor cu anod scufundat:
1 — corpul reactorului din polietilenă; *2* — anod cilindric de grafit; *3* — bare de alimentare cu curent a anozilor; *4* — cavităţi circulare; *5* — catozi de mercur; *6* — contacte din fier; *7* — bare de alimentare cu curent a catozilor; *8* — amestec de reacţie; *9* — duze de alimentare cu amestec de reacţie; *10* — preaplin; *11* — pompă de recirculare; *12* — schimbător de căldură; *13* — termometru; *14* — *p*H-metru; *15* — reglare pH; *16* — capac; *17* — răcitor de gaze.

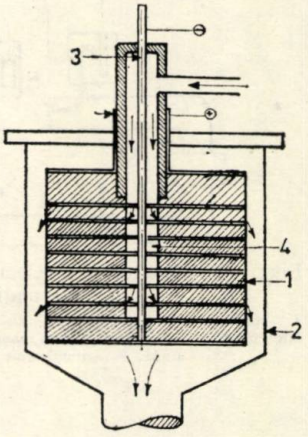


Fig. 9. Reactor cu fante capilare:
1 — electrozi circulari de grafit acoperiţi cu PbO_2; *2* — peretele reactorului confecţionat din sticlă; *3* — alimentarea cu curent; *4* — alimentarea cu amestec reactant.

scurtcircuite prin electrolit (tot din cauza rezistenței ohmice mari a acestuia), el merită o atenție deosebită.

c. *Reactorul cu anod scufundat*

Un astfel de reactor (fig. 8) utilizat în electrosinteza adiponitrilului [36] este alcătuit dintr-un anod cilindric de grafit, acoperit cu un strat de PbO_2 de 50 μ.

Anodul este imersat la o adîncime de 2 mm în catodul de mercur, aflat pe fundul reactorului.

Alimentarea cu electrolit se face prin intermediul duzei (*9*). În aceste condiții, la o densitate de curent de 100 mA/cm² și o tensiune la borne de 10 V, adiponitrilul se obține cu un randament de 81%.

Deoarece distanța dintre anod și catod este stabilită de pelicula de electrolit alimentată prin duza (9) și vaporii proveniți din aceasta, apar o serie de probleme constructive menite să evite scurtcircuitul. Utilizarea mercurului drept catod ridică o serie de probleme legate de poluare, cost etc. ceea ce explică faptul că electrosinteza adiponitrilului în acest tip de reactor a rămas în fază experimentală.

d. *Reactorul cu fante capilare*

Acest tip de reactor a fost conceput de B e c k și G u t h k e [37] în ideea minimizării pierderilor ohmice și, implicit, a efectului Joule, prin micșorarea distanței interpolare la 125 μm. Construcția acestui reactor reprezintă, de fapt, o variantă a reactorului tip filtru-presă (fig. 9) [10]. El este alcătuit dintr-o serie de electrozi bipolari avînd forma de placă circulară din grafit, acoperiți pe fața anodică cu PbO_2 cu suprafața de 100 cm² (*1*) și separați între ei prin elemente de distanțare radiale. Amestecul reactant este pompat prin conducta centrală (*4*) cu orificii radiale, curge prin spațiile capilare orizontale și este recirculat, prin intermediul unei pompe, printr-un răcitor.

Reactorul cu fante capilare se caracterizează prin tensiune mică la bornele celulelor individuale și productivități maxime (raportul dintre suprafața electrozilor și volum este foarte mare). Astfel, pentru un reactor compus din 100 de discuri cu diametrul de 500 mm, la densitatea de curent de 100 mA/cm²

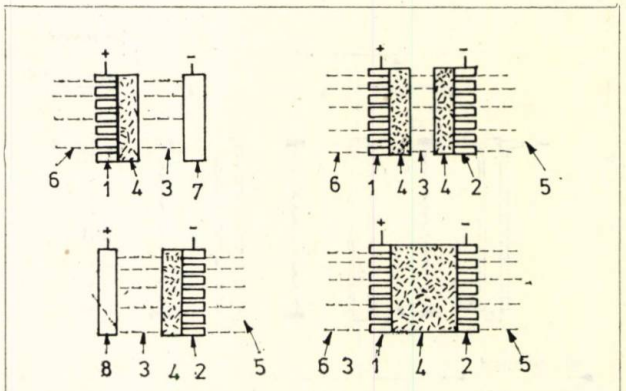


Fig. 11. Tipuri de electrozi pentru reactorul cu electrolit polimer solid:

1 — anod poros; *2* — catod poros; *3* — electrolitul lichid; *4* — electrolitul polimer solid; *5* — reactant organic; *6* — apă pură; *7* — catod; *8* — anod.

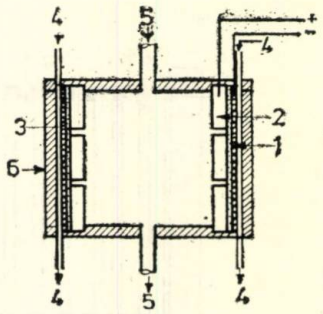


Fig. 12. Reactor cilindric cu electrolit polimer solid:

1 — catod din plasă metalică; *2* — anod poros; *3* — electrolit polimer solid; *4* — intrare și ieșire catolit; *5* — intrare și ieșire anolitr, *6* — peretele reactorului.

și tensiunea la borne de 400—500 V, se produc 140 t adiponitril/an [1]. Dacă se compară raportul suprafață/volum pentru reactorul tip filtru-presă de 0,3—1,7 cm²/cm³ și pentru cel cu fante capilare de 1—5 cm²/cm³, se observă superioritatea celui din urmă [10].

Cu toate avantajele sale, acest reactor este dificil de utilizat pe scară industrială, deoarece distanța foarte mică dintre electrozi este greu de menținut, iar modificarea suprafeței electrozilor după funcționări de lungă durată expune reactorul la scurtcircuite.

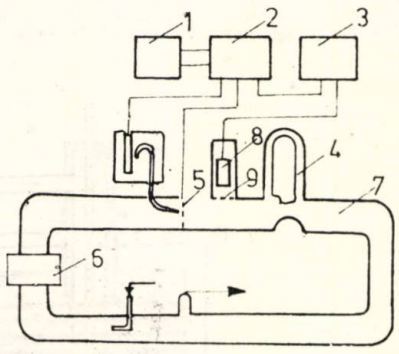


Fig. 10. Reactor cu electrod în suspensie, în circulație:

1 — redresor; *2* — potențiostat; *3* — stabilizator; *4* — manometru diferențial; *5* — sită; *6* — pompă magnetică; *7* — corpul reactorului; *8* — anod; *9* — membrană schimătoare de ioni.

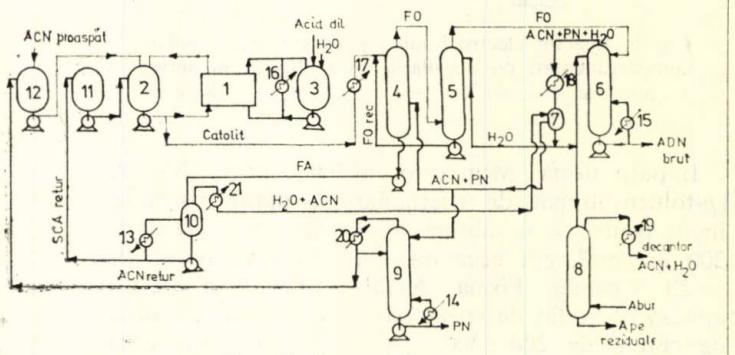


Fig. 13. Proces Monsanto:

1 — reactor electrochimic, filtru-presă, cu separatori interpolari; *2* — rezervor pentru catolit; *3* — rezervor pentru anolit; *4* — coloană de extracție a ADN; *5* — coloană de extracție a sării cuaternare de amoniu (SCA); *6* — stripare acrilonitril (ACN); *7* — decantor; *8* — coloană de recuperare a acrilonitrilului; *9* — coloană de îndepărtare a propionitrilului (P.N); *10* — concentrator pentru SCA; *11* — rezervor pentru recircularea SCA; *12* — rezervor pentru recircularea ACN; *13*, *14*, *15* — schimbător de căldură cu abur; *16*, *17*, *18*, *19*, *20*, *21* — schimbător de căldură cu apă.

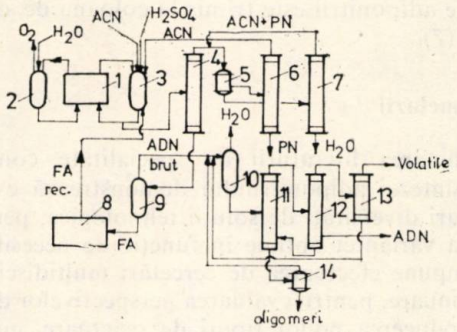


Fig. 14. Proces ASAHI:

1 — reactor electrochimic; *2* — rezervor pentru anolit; *3* — rezervor pentru catolit; *4*, *10* — evaporatoare; *5*, *9* — vase florentine; *6* — coloană pentru distilarea ACN; *7* — coloană pentru distilarea volatilelor din faza apoasă (F.A.); *8* — sistem pentru purificarea catolitului; *11* — coloană pentru separarea oligomerilor; *12* — coloană pentru îndepărtarea volatilelor din ADN; *13* — coloană pentru separarea ACN din fracțiunea ușoară; *14* — rezervor de oligomeri

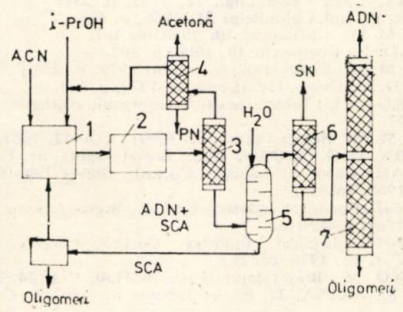


Fig. 15. Proces B.A.S.F.:

1 — rezervor pentru amestecare; *2* — reactor electrochimic cu fante capilare; *3* — coloană de evaporare; *4* — coloană pentru separarea ACN, *i*-propanolului (*i*—PrOH); *5* — coloană de spălare pentru regenerarea electrolitului; *6* — coloana de distilare pentru volatile.; *7* — coloană pentru separarea ADN sub vid.

e. *Reactorul cu electrod în suspensie, în circulație*

Camera catodică a unui astfel de reactor [1] este de fapt un tub închis din cauciuc siliconic prevăzut cu o plasă de Pb (*5*) al cărui potențial negativ este măsurat cu ajutorul unei capilare Luggin. Camera anodică este dispusă lateral și conține anodul (*8*) separat de restul reactorului prin membrana schimbătoare de ioni (*9*). Electrodul în suspensie se obține prin introducerea unei pulberi de Pb (granule cu diametrul de 0,125—0,245 mm) în catolit, acesta din urmă recirculîndu-se în sistemul închis cu o pompă magnetică (fig. 10).

Rezultatele obținute cu acest reactor în electrosinteza adiponitrilului nu sînt deloc încurajatoare, neajunsurile fiind puse pe seama neuniformității potențialului pe granulele de Pb. Pentru omogenizarea potențialului granulelor de Pb, s-au plasat mai multe site catodice, pe parcursul tubului; cu toate acestea, eficiența acestui experiment nu a fost satisfăcătoare. În continuare se fac eforturi pentru realizarea unei suprafețe catodice active cît mai mari; reactorul în pat fluidizat extinde reacția de electrod și în a treia dimensiune (tabelul 1).

În tabelul 3 poate fi urmărită o comparație între trei tipuri de reactoare [35]. Calculele privind productivitatea și consumul de energie desemnează reactorul cu fante capilare drept optim pentru electrosinteza adiponitrilului.

Tabelul 3

Parametrul	*a*	*b*	*c*
Concentrația electrolitului, %	34	2	0,5
Conținutul de apă, %	26	16	16
Conținutul de solvent, %	—	28*	53,5**
Conținut de produs, %	40	54	30
E_B V	10	10,4	4,5
Densitate de curent, mA/cm²	120	1 000	80
Conversia produsului, %	50	—	60
Randament substanță, %	92	87	90
Randament de curent,	95	90	92

* *i* — propanol; ** *i* — propanol și acetonitril (1 : 1); *a* — reactor filtru-presă; *b* — reactor cu anod scufundat; *c* — reactor cu fante capilare.

f. *Reactorul cu electrolit polimer solid (EPS)*

Una dintre problemele inerente oricărei electrosinteze este aceea a solubilității scăzute a reactanților organici în soluții apoase de electroliți. Din păcate, remedierea acestui aspect prin utilizarea solvenților neapoși se soldează cu scăderea considerabilă a conductanței mediului de reacție și, deci, cu un consum de energie electrică mare. Pentru depășirea acestui impas, un brevet al firmei BASF [10] propune utilizarea unui aranjament de materiale organice și anorganice numite „polielectroliți", care prin proprietățile de membrane schimbătoare de ioni asigură transportul ionic al curentului între compartimentul catodic și cel anodic. În acest fel, pot fi utilizați reactanți organici puri neconductori, circulați pe fețele exterioare ale EPS, pe care se găsesc electrozi-film (fig. 11).

Acest tip de reactor a fost utilizat cu rezultate promițătoare în electrosinteza adiponitrilului (fig. 12).

După cum se vede din figura 11, anodul sau catodul, sau amîndoi pot fi acoperiți cu „polielectrolit", anolitul sau catolitul sau ambele pot fi în contact cu materialul schimbător de ioni, prin fante practicate în electrod. Uneori, pot fi utilizați și electrozi-plasă.

II. Scheme tehnologice utilizate în fabricarea adiponitrilului prin electrosinteză

În cele ce urmează vor fi descrise cu titlu de exemplu trei instalații industriale de fabricare a adiponitrilului aparținînd unor firme reprezentative: Monsanto, Asahi și BASF.

Procedeul Monsanto este reprezentat în figura 13 [39]. În centrul instalației se află reactorul tip filtru-presă compartimentat (*1*). Anolitul este recirculat cu ajutorul unei pompe, prin reactor și rezervorul de anolit (*3*), iar corecția termică se realizează cu un schimbător de căldură (*16*). Cu ajutorul altei pompe, catolitul circulă între rezervorul de catolit (*2*) și reactor, iar o parte se trimite la prelucrare. În acest scop, catolitul, care conține adiponitril, acrilonitril nereacționat, săruri cuaternare de amoniu, apă și produși secundari, este trecut în contracurent cu acrilonitrilul în coloana de extracție a adiponitrilului

(*4*). Faza organică trece în coloana (*5*), unde sărurile cuaternare de amoniu sînt extrase cu apă şi după încă o trecere prin coloana (*4*), pentru recuperarea adiponitrilului neextras după cea dintîi trecere, sînt concentrate în final în concentratorul (*10*) şi recirculate.

Amestecul ce conţine adiponitril, acrilonitril şi produşi secundari este condus la coloana de stripare a amestecului de acrilonitril şi propionitril (*6*). Blazul acestei coloane (adiponitril brut) este rafinat în continuare.

Azeotropul acrilonitril, propionitril şi apă obţinut la vîrful coloanei (*6*) se separă, după răcire, într-o fază apoasă [care se împarte între coloana de recuperare a acrilonitrilului (*8*) şi coloana de extracţie a sării cuaternare de amoniu (*5*)] şi o fază organică (acrilonitril şi propionitril), care se distribuie între coloana de extracţie a adiponitrilului (*4*) şi coloana de eliminare a propionitrilului (*9*), din care acrilonitrilul purificat se recirculă în proces. Se poate urmări circuitul fazelor apoase cu conţinut de acrilonitril şi propionitril din diverse stadii, recirculate pînă la recuperarea totală a acrilonitrilului.

Asemeni procedeului anterior, procedeul Asahi (fig. 14) utilizează un reactor electrochimic, tip filtru-presă, compartimentat [1]. Catolitul este condus în coloana de evaporare (*4*), în care se distilă azeotropul acrilonitril + propionitril + apă cu punct de fierbere scăzut. Azeotropul se separă în vasul florentin (*5*), de unde faza organică este condusă în coloana de distilare (*6*), iar distilatul acesteia, acrilonitrilul, se introduce în proces. Produsul de blaz din coloana (*4*) se trimite în vasul florentin (*9*), unde se separă adiponitrilul brut şi faza apoasă. În continuare, adiponitrilul brut se separă de urmele de apă în coloana (*10*), după care este supus rectificării în coloanele (*11*), (*12*), (*13*).

Înainte de a fi retrimisă în proces, faza apoasă este trecută printr-un sistem de purificare (*8*).

Spre deosebire de procedeele anterioare, procedeul BASF (fig. 15) [1] se bazează pe un reactor electrochimic echipat cu electrozi bipolari, cu fante capilare, necompartimentat. Pentru a împiedica oxidarea acrilonitrilului pe partea anodică de PbO_2 a electrozilor bipolari, se utilizează izopropanol, care este transformat în acetonă şi produşi de oxidare.

Din reactorul electrochimic (*2*) electrolitul este condus în coloana de evaporare (*3*); la vîrful coloanei (*3*) se colectează un amestec de acrilonitril, *i*-propanol şi acetonă, care este separat în coloana (*4*) în acetonă (vîrf), propionitril (blaz) şi un amestec de *i*-propanol + acetonă + acrilonitril, care se recirculă în proces. Faza apoasă din (*3*) este regenerată în coloana de spălare (*5*). Partea superioară a coloanei (*5*), cu conţinut de adiponitril, succinonitril (SN) oligomeri şi alţi compuşi organici greu volatili, este rezolvată în coloana de distilare (*6*), în care se elimină succinonitrilul şi alte impurităţi. Blazul acestei coloane cu conţinut mare de adiponitril este trimis la coloana de distilare în vid (*7*).

III. Concluzii

Examinarea literaturii de specialitate consacrate electrosintezei adiponitrilului demonstrează existenţa unei mari diversităţi de soluţii tehnologice, permiţînd alegerea variantei optime în funcţie de necesităţi.

Se impune efectuarea de cercetări multidisciplinare în continuare, pentru evaluarea perspectivelor deschise de introducerea noilor tipuri de reactoare, cu extinderea catodului în a treia dimensiune.

Bibliografie

1. HARLAMOVA, T. A., TOMILOV, A. P. şi KLIMOV, V. A., Khim. Prom. **4**, 1980, p. 200.
2. POPESCU, P., Date nepublicate, 1981.
3. HURD, R. M., Hydrocarbon Process Refiner **43**, 1964, p. 154.
4. PRESCOTT, J. H., Chem. Eng., **72**, 1965, p. 238.
5. ARNAUD, P., Ind. Chim.Belge **31**, 1966, p. 896.
6. BAIZER, M. M., Chemtech, **10**, 1980, p. 161.
7. DANLY, D. E., Chemtech, **10**, 1980, p. 302.
8. BAIZER, M. M., Chem. Ind. (London), 1979, p. 436.
9. DANLY, D. E., Chem. Ind. (London), 1979, p. 439.
10. WEINBERG, N. L., Technique of electroorganic synthesis, vol. V, part I 1974, p. 92.
11. BAIZER, M. M., Brevet Franţa, nr. 82591; C.A **62**, 1964, 103237.
12. DAVIDSON, D. D., SLOAN, W. J., Brevet Franţa, nr. 1399371, 1964.
13. * * * ASAHI Chemical Industry Co.Ltd., Brevet Franţa nr. 1503244, *C.A.* **69**, 1968, 76685x.
14. * * * ASAHI Chemical Industry Co.Ltd., Brevet Japonia, nr. 6902692; *C.A.* **70**, 1969, 114650 m.
15. * * * ASAHI Chemical Industry Co.Ltd, Brevet R.F.G. nr. 1932037, *C.A.* **72**, 1970, 66426 z.
16. KAZUHIKO, M., Brevet Japonia nr. 7024130, *C.A.* **74**, 1971, 12644d
17. MAOMI, S., AKINA, T., Brevet Japonia nr. 750249; *C.A.* **82**, 1975, 1618724.
18. BIZOT, J., BOURAT, G. şi MICHELET, D., Brevet Franţa, nr. 1548304, *C.A.* 71, 1969, 80743 g.
19. BAIZER, M. M., Brevet S.U.A., nr. 3198746; *C.A* **63**, 1965, 13157 c.
20. BAIZER, M. M., Brevet Belgia, nr. 631302; *C.A.* **61**, 1964, 3935 c.
21. * * * Imperial Chemical Industries, Ltd., Brevet Franţa nr. 1385907, *C.A.* **62**, 1965, 11427 d.
22. BAIZER, M. M., Brevet S.U.A. nr. 3193510, *C.A.* **63**, 1965, 13076 c.
23. TOMILOV, A. P., MAKAROCHIMA, S. M. şi TODORADZE, G. A., Electrokhimiya. **9** (h), 1973, p. 525.
24. MASAO, S., SHINASAKU, O. şi KAZUHIKO, M., Brevet Japonia, nr. 6913688; *C.A.* **72**, 1970, 132106 k.
25. JONHSON, R., JAMES, R. E., Brevet S.U.A., nr. 3484348, *C.A.* **72**, 1970, 38321 e.
26. TOSHIO, H., MORIAKI, O. şi YUKIHARU, M., Brevet Japonia nr. 7936213; *C.A.* **91**, 1979, 38950 h.
27. * * * Badische Anilin und Soda Fabrik A—G, Brevet Franţa nr. 2000053; *C.A.* **72**, 1970, 74123 a.
28. MAOMI, S., AKIRA, Y., Brevet R.F.G., nr. 2022696, *C.A.* **74**, 1971, 10257 h.
29. MAOMI, S., HIDEMARO, I. şi MUNEO, Y., Brevet Japonia, nr. 7441176, *C.A.* **82**, 1975, 139437 j.
30. MÜLLER, G. T., Brevet S.U.A. nr. 3492207, *C.A.* **72**, 1970, 11723 d.
31. CAMBELL, C. R., DANLY, D. E., Brevet R.F.G. nr. 2343138; *C.A.* **81**, 1974, 49287 k.
32. * * * Imperial Chemical Industries Ltd., Brevet Neth. Appl 6515603, C.A. **65**, 1966, 12114 h.
33. * * * Imperial Chemical Industries Ltd, Brevet Neth. Appl. nr. 6515806, *C.A.* **65**, 1966, 13556 f.
34. * * * Imperial Chemical Industries Ltd., Brevet Neth. Appl nr. 6500121, C.A. **64**, 1966, 1669 c.
35. BAIZER, M. M., (ed.) ,,Organic Electrochemistry', M. Dekker Inc., New York, 1973.
36. * * * Badische Anilin und Soda Fabrika A—G, Brevet Franţa, nr. 2004052, 1969.
37. BECK, F. ,,Elektroorganische chemie'', Akademic-Verlag, Berlin, 1974.
38. MAIRANOVSKI, S. G., TOMILOV, A. P., FEOKTISTOV, L. G., ş.a. ,,Electrosintez monomerov,'' Ed. Nauka, Moscova, 1980.
39. PRESCOTT, J. H. (Southwestern Editor) Chem. Eng., noiemb. 8, 1965, p. 238.

Intrat în redacţie: 17.XII.1984

MĂRIUCA GARTNER
MIHAI VASS

Utilizarea elipsometriei la studiul adsorbției gazelor

C.Z.: 66.07: 543.42

Aplicarea elipsometriei la studiul adsorbției gazelor permite determinarea unor importante caracteristici ale sistemului gaz—substrat. Prin spectroscopia elipsometrică, se poate pune în evidență și modificarea spectrului energetic al substratului în urma adsorbției. Sînt discutate și cîteva din cele mai folosite modele optice pentru interpretarea măsurătorilor elipsometrice pe filmele de gaz adsorbite.

The application of elipsometry to the study of gas adsorption allows the determination of important characteristics of the gas-substrate system. By means of elipsometric spectroscopy the modification of the energetic spectrum of the substrate following the adsorption can be evidenced. The paper also discusses some of the most widely used optical models for the evaluation of elipsometric measurements on the absorbed gas-layers.

Применение элипсометрии при изучении адсорбции газов позволяет определить некоторые важные характеристики системы газ-субстрат. С помощью элипсометрической спектроскопии можно выявлять и модификацию энергетического спектра субстрата вследствие адсорбции. Обсуждаются также некоторые из наиболее распространенных оптических моделей для интерпретации элипсометрических измерений на адсорбированных газообразных пленках.

Elipsometria este o tehnică optică pentru caracterizarea suprafețelor curate ori a interfeței dintre două medii și se bazează pe schimbarea stării de polarizare a luminii în urma reflexiei pe suprafață.

Tehnica elipsometriei prezintă următoarele avantaje majore:

— fiind o tehnică în care suprafața este excitată cu fotoni (particule neutre, care vin cu impuls mic), are un caracter neperturbator și este potrivită pentru măsurători in-situ, în orice mediu de imersie;

— are o sensibilitate remarcabilă la cele mai mici schimbări petrecute pe suprafață, ca, de exemplu, la formarea unui submonostrat atomic sau molecular.

Datorită acestor factori, studiile elipsometrice au aplicabilitate într-un spectru larg de domenii, și anume: la caracterizarea suprafețelor curate, la studii de adsorbție, la studiul proceselor de coroziune, oxidare, în electronica stării solide, în biologie, în inginerie optică, mecanică și în tehnica biomedicală. Cu ajutorul elipsometriei pot fi studiate probe solide reflectante (adsorbante sau transparente), masive sau filme.

Măsurătorile elipsometrice furnizează, în principal, următoarele mărimi: constantele optice (și dielectrice) și grosimea filmelor.

Elipsometria prezintă avantajul de a putea determina grosimi de strat de la microni la angstromi, deci cu cel puțin un ordin de mărime mai mic decît prin interferometrie.

Parametrii elipsometrici măsurați experimental direct sînt: unghiul Δ, definit ca schimbarea fazei (în urma reflexiei), și unghiul ψ, unde tg ψ este raportul amplitudinilor celor două componente p și s (mutual perpendiculare) ale vectorului electric [1].

Funcția $\rho = \text{tg}\ \psi \cdot e^{i\Delta}$ este exprimată în același timp prin raportul coeficienților de reflexie Fresnel pentru componenta p, respectiv s, și deci:

$$\rho = \frac{r^p}{r^s} = \text{tg}\psi \cdot e^{i\Delta} \qquad (1)$$

Pentru un substrat optic izotrop cu suprafața curată (fig. 1), introducîndu-se coeficienții Fresnel în ec. (1), se obțin constantele optice, respectiv cele dielectrice, sub forma explicită:

$$\begin{cases} \varepsilon_1 = n^2 - k^2 = \sin^2\phi \cdot \text{tg}^2\phi \dfrac{\cos^2 2\psi - \sin^2 2\psi \cdot \sin^2\Delta}{(1 - \sin 2\psi \cdot \cos\Delta)^2} + \sin^2\phi \\ \varepsilon_2 = 2nk = \sin^2\phi \cdot \text{tg}^2\phi \dfrac{\sin 4\psi \cdot \sin\Delta}{(1 + \sin 2\psi \cdot \cos\Delta)^2} \end{cases} \qquad (2)$$

unde:

n este indice de refracție Drude;

k — indice de absorbție;

Fiz. MĂRIUCA GARTNER și dr. chim. MIHAI VASS, Institutul Central de Chimie—București. Centrul de Chimie Fizică.

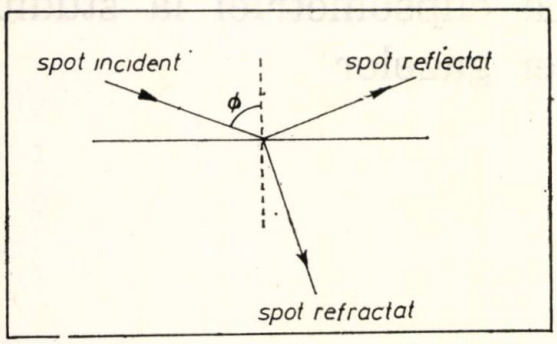


Fig. 1. Reprezentarea reflexiei pe o suprafață curată.

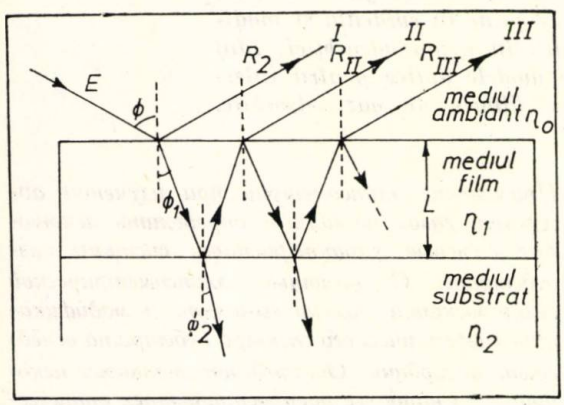


Fig. 2. Reprezentarea reflexiei pe un film ce acoperă suprafața.

ε_1 — partea reală a constantei dielectrice;
ε_2 — partea imaginară a constantei dielectrice;
Φ — unghiul de incidență.

În cazul unui film omogen și izotrop pe suprafață, coeficienții Fresnel se determină luînd în considerare interferența dintre multiplele unde, rezultate în urma reflexiei în film (fig. 2). În acest caz, se obține [1]:

$$\operatorname{tg}\psi \cdot e^{i\Delta} = \frac{r_{01}^p + r_{12}^p \cdot e^{-2i\delta}}{1 + r_{01}^p \cdot r_{12}^p e^{-2i\delta}} \cdot \frac{1 + r_{01}^s r_{12}^s e^{-2i\delta}}{r_{01}^s + r_{12}^s e^{-2i\delta}} \tag{3}$$

unde:

$$\delta = \frac{360}{\lambda} d(n_1^2 - n_0^2 \sin^2 \phi)^{1/2} \tag{4}$$

$$r_{12}^p = \frac{n_1 \cos \Phi_2 - n_2 \cos \Phi_1}{n_1 \cos \Phi_2 + n_2 \cos \Phi_1}$$

$$r_{12}^s = \frac{n_1 \cos \Phi_1 - n_2 \cos \Phi_2}{n_1 \cos \Phi_1 + n_2 \cos \Phi_2} \tag{5}$$

$$r_{01}^p = \frac{n_0 \cos \Phi_1 - n_1 \cos \Phi_0}{n_0 \cos \Phi_1 + n_1 \cos \Phi_0}$$

$$r_{01}^s = \frac{n_0 \cos \Phi_1 - n_1 \cos \Phi_1}{n_0 \cos \Phi_0 + n_1 \cos \Phi_1}$$

Φ_0 este unghi de incidență pentru interfața aer—film;
r_{01}^p și r_{01}^s — coeficienții de reflexie Fresnel pentru interfața aer—film;
r_{12}^p și r_{12}^s — coeficienții de reflexie Fresnel pentru interfața film—substrat;
Φ_1 — unghi de refracție pentru interfața aer — film; respectiv unghi de incidență pentru interfața film—substrat;
Φ_2 — unghi de refracție pentru interfața film—substrat.

Dependența funcțională a lui ψ și Δ de mulțimea parametrilor poate fi scrisă în felul următor:

$$\operatorname{tg}\psi \cdot e^{i\Delta} = \rho(\tilde{N}_0, \tilde{N}_1, \tilde{N}_2, d, \phi, \lambda) \tag{6}$$

unde ρ este dată de partea dreaptă a ecuației (3), și $N = n - ik$.

Funcția ρ este suficient de complicată încît să nu poată fi mînuită satisfăcător decît cu calculatorul, deoarece depinde de 9 parametri (părțile reale și imaginare ale celor trei indici de refracție complecși: $\tilde{N}_0$, $\tilde{N}_1$, $\tilde{N}_2$ și d, Φ, λ). De multe ori, o singură măsurătoare elipsometrică nu este suficientă pentru a determina toți parametrii de interes și, de aceea, sînt necesare mai multe măsurători în care să se varieze fie unghiul de incidență [2], fie mediul ambiant în care este imersată proba, fie să se măsoare intensitatea luminii reflectate, fie să se efectueze măsurători în transmisie în paralel cu cele prin reflexie [3, 4] sau chiar alt tip de măsurători decît cele elipsometrice.

Elipsometria este, de asemenea, o tehnică potrivită pentru determinarea proprietăților optice ale materialelor, în special în domeniul de lungimi de undă pentru care materialele sînt puternic absorbante. În aplicațiile spectroscopice pot fi determinate constantele optice în funcție de lungimea de undă, fără a se recurge la integralele de dispersie Kramers Kronig [5].

Teoria arată că [6, 7] funcțiile dielectrice reflectă tranzițiile interbandă corespunzătoare punctelor de înaltă simetrie din zona Brillouin.

Prin aplicarea tehnicii elipsometrice la studiul adsorbției se pot trasa izotermele de adsorbție la diferite temperaturi, se pot evalua gradul de acoperire, coeficientul de alipire și căldura izosterică de adsorbție. De asemenea, cu ajutorul acestei tehnici au fost efectuate importante studii privind cinetica creșterii filmelor adsorbite, reacția speciilor adsorbite pe suprafață, precizarea spectrului energetic al stratului adsorbit pentru domeniul de lungimi de undă de interes, detectarea orientării cristalografice în urma adsorbției și precizarea naturii legăturilor de adsorbție.

În cele ce urmează se va arăta cum se pot determina aceste caracteristici, principalele rezultate din literatură și cele obținute de autori și se vor enumera cîteva dintre modelele propuse în literatură pentru stratul adsorbit și criteriile lor de valabilitate.

I. Montaje experimentale

Elipsometrul este un instrument optic format din două brațe, dintre care unul este, de obicei, fix și celălalt se rotește în jurul axei centrale, care trece prin punctul de intersecție a celor două brațe și care este perpendiculară pe planul lor.

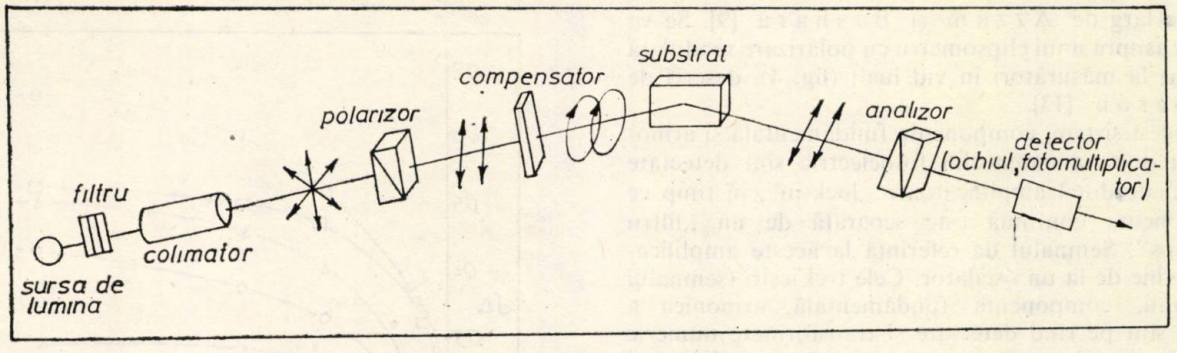


Fig. 3. Reprezentarea schematică a unui elipsometru.

În figura 3 este reprezentat schematic un montaj elipsometric tipic. Pe brațul fix al elipsometrului sînt montate:

— sursa de lumină;
— filtrul (sau monocromator);
— colimatorul;
— polarizorul (prismă Glan-Thomson sau film polaroid), care transformă lumina nepolarizată în lumină polarizată linear (se poate roti în jurul axei optice cu 360°);

— compensatorul (Babinet-Soleil, romb Fresnel), care transformă lumina polarizată linear în lumină polarizată eliptic (se poate roti cu 360° în jurul axei optice);

— proba pe care are loc reflexia și care poate fi în aer, vid sau un alt mediu imersiv și în urma căreia lumina polarizată eliptic trece din nou în lumină polarizată linear.

Brațul mobil conține:
— analizorul (identic cu polarizorul),
— detectorul (ochiul omenesc sau un fotomultiplicator).

În literatura de specialitate, acest montaj este denumit uzual PCSA (polarizor-compensator-specimen-analizor). Se utilizează destul de frecvent și montajul PSCA [1].

Mărimile elipsometrice măsurate direct Δ și Ψ rezultă din citirea unghiurilor polarizorului (p) și analizorului (a) cînd compensatorul este ținut la o valoare fixă (convenabil $\pm 45°$ [1]). Modul de obținere a lui Δ și ψ din p și a este expus în lucrarea lui Mc Crackin [8].

O descriere mai detaliată a fiecărei componente elipsometrice în parte și a funcțiilor pe care le îndeplinesc, precum și a operațiilor de aliniere a unui elipsometru, a surselor de erori care pot să apară, și a felului în care ele se pot corecta se găsește pe larg în lucrările lui Azzam [9], Straaijer [10], Riedling [11] și Stețiu [12].

O extindere a tehnicii elipsometrice este spectroscopia elipsometrică. Montarea unui monocromator pe axul fix al elipsometrului între sursa de lumină și colimator dă posibilitatea măsurării constantelor optice (dielectrice) nu numai la o singură lungime de undă (ca în cazul folosirii filtrelor), ci pe un domeniu întreg de lungimi de undă (în funcție de tipul de lampă folosit ca sursă de lumină). Spectroscopia elipsometrică este o metodă sensibilă pentru determinarea proprietăților optice ale materialelor, după cum se va vedea în paragraful 10.

Folosirea unui elipsometru manual impune citirea vizuală (pentru care sînt necesare cîteva minute). Pentru creșterea acurateței măsurătorilor sînt necesare citiri în cele 4 zone [8] și medierea lor. Această operație durează mult, și în cazul reacțiilor de suprafață rapide sau al chemosorbției fenomenul nu mai poate fi urmărit, din cauza timpului prea mare de citire. Așa au apărut elipsometrele semiautomate și apoi cele automate.

Schema unui elipsometru automat se poate perfecționa în două direcții distincte:

— prin efectuarea măsurătorilor de nul (căutarea pozițiilor polarizorului și analizorului în care se obține extincția completă a luminii) și folosirea unui sistem automat de obținere a extincției;

— prin folosirea metodelor fotometrice sau interferometrice.

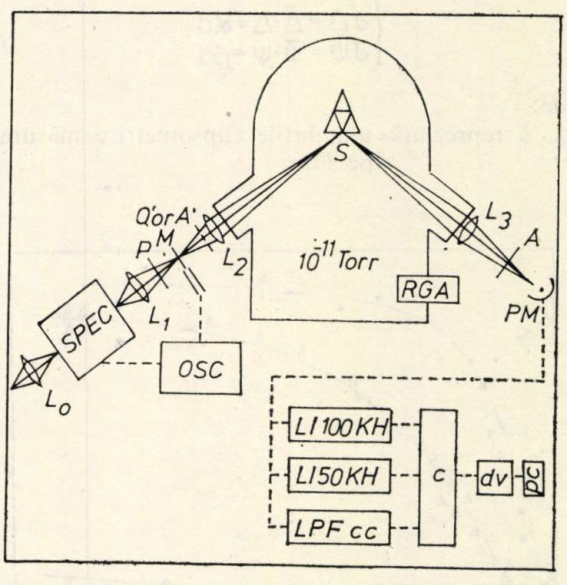


Fig. 4. Elipsometru automat cu polarizare modulată folosit pentru studii în situ ale filmelor depuse în vid:
P — polarizor; M — modulator; S — suprafața de studiat; A — analizor; L_0, L_1, L_2 — lentile colimatoare; RGA — analizor de gaze reziduale; $SPEC$ — spectrometru controlat de același oscilator OSC care conduce și modulatorul M; PM — fotomultiplicator L_I, L_{II} — amplificatoare „lock-in"; LPF — filtru trece-jos; C — convertor; DV — volmetru digital; PC — calculator programabil [13].

Aceste tipuri de elipsometre automate sînt prezentate pe larg de A z z a m şi B a s h a r a [9]. Se va insista asupra unui elipsometru cu polarizare modulată adaptat la măsurători în vid înalt (fig. 4), descris de J a s p e r o n [13].

În acest sistem, componenta fundamentală şi armonica a doua a curentului fotoelectric sînt detectate separat de două amplificatoare „lock-in", în timp ce componenta continuă este separată de un „filtru trece-jos". Semnalul de referinţă la aceste amplificatoare vine de la un oscilator. Cele trei ieşiri (semnalul continuu, componenta fundamentală, armonica a doua) sînt pe rînd detectate şi transformate numeric de convertorul *c*, măsurate de un voltmetru digital şi stocate în calculator. Pentru aplicaţii spectroscopice se foloseşte un monocromator, care este dirijat tot de oscilator. Precizia de citire a unghiurilor Δ şi ψ în acest sistem este de 0,001° (faţă de 0,01° pentru un elipsometru manual) şi timpul de determinare a constantelor optice *n* şi *k* ale unui substrat, de 30 s.

În ultima perioadă, numărul cercetărilor care se ocupă de perfecţionarea elipsometriei automate a crescut mult, fapt care s-a reflectat şi în numărul lucrărilor prezentate pe această temă la ultima Conferinţă internaţională de elipsometrie (Paris, 1984) [14—20].

II. Aplicaţii ale tehnicii elipsometrice în adsorbţie

1. *Trasarea izotermelor de adsorbţie*

De multe ori, din cauza greutăţilor de calcul ce apar în rezolvarea ecuaţiilor exacte ale elipsometriei, se folosesc ecuaţii aproximative potrivite domeniului de grosimi măsurat. Astfel, pentru filme adsorbite cu grosimi mai mici de 100 Å, este uzuală folosirea ecuaţiei D r u d e [21], care presupune:

$$\begin{cases} \delta\Delta = \bar{\Delta} - \Delta = \alpha d \\ \delta\psi = \bar{\psi} - \psi = \beta d \end{cases} \qquad (7)$$

unde:

Δ, ψ reprezintă unghiurile elipsometrice măsurate pe film;

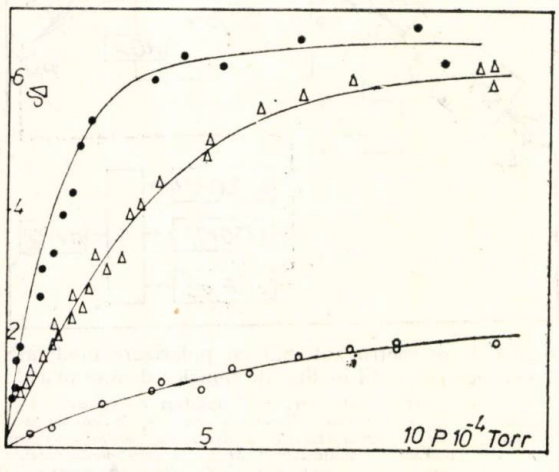


Fig. 5. Izotermele de adsorbţie a O_2 pe Ag(110), la 542 K(●); 550 K(△) şi 583 K(□) [22].

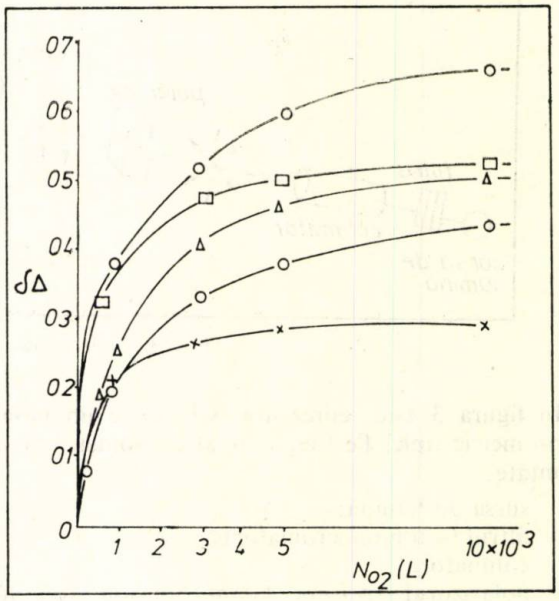


Fig. 6. Izotermele de adsorbţie a O_2 pe filme de Cu, la 300 K(x); 346 K(○); 426 K(△); 488 K(□); 603 K(●) (N_{O_2} — cantitatea de O_2 adsorbită, exprimată în Langmuir $1L = 10^{-6}$ torr·s) [23].

$\bar{\Delta}$, $\bar{\psi}$ — unghiurile elipsometrice măsurate pe substrat;

α, β — coeficienţii de proporţionalitate ce depind de Φ, λ, N_1 şi N_2 şi sînt daţi de obicei prin dezvoltarea în serie a ec. (3) în funcţie de *d* şi reţinînd numai termenii puterii întîi.

Trasarea izotermelor de adsorbţie se bazează pe proporţionalitatea $\delta\Delta \sim d$ pusă în evidenţă de aproximaţia Drude, iar reprezentarea curbei $\delta\Delta = f(p)$ (p—presiunea gazului) va fi în acest caz tocmai o izotermă de adsorbţie. Un exemplu sugestiv este reprezentat în figura 5 pentru chemosorbţia oxigenului pe argint [22], la temperaturile de 542, 550 şi 583 K. Se observă că atît vitezele de adsorbţie, cît şi valorile de saturaţie ale izotermelor depind de temperatura de adsorbţie.

Pentru comparaţie, în figura 6 sînt reprezentate izotermele de adsorbţie ale oxigenului la temperaturile de 300, 346, 426, 488 şi 603 K, pe filme de cupru de 800 Å grosime [23].

În figura 7 sînt prezentate curbele adsorbţiei apei pe suprafeţe de siliciu diferit prelucrate. Aceste izoterme ascultă de ecuaţia B r u n a u e r-E m m e t t-T e l l e r [1];

$$\frac{1}{d\left(\frac{p_s}{p} - 1\right)} = \frac{1}{d_0 c} + \left(\frac{c-1}{d_0 c}\right)\frac{p}{p_s} \qquad (8)$$

unde:

d_0 este grosimea filmului la acoperire de monostrat;

c — o constantă ce depinde de căldura de adsorbţie a primului strat;

p_s — presiunea de saturaţie a vaporilor.

Din panta porțiunii lineare a reprezentării:

$$\left[d\left(\frac{p}{p_s}-1\right)\right]^{-1}=f\left(\frac{p}{p_s}\right)$$

se poate determina grosimea d_0 a monostratului. Archer [1] găsește o valoare de 3,7Å pentru monostratul format pe un substrat corodat rapid, ceea ce este în bună concordanță cu diametrul moleculei de apă estimat din densitatea apei lichide (3,1 Å). Rezultate similare au fost obținute și pentru adsorbția tetraclorurii de carbon și acetonei pe aceleași tipuri de suprafețe de siliciu [24].

2. *Determinarea gradului de acoperire*

Gradul de acoperire se definește ca numărul de specii adsorbite pe un centru de adsorbție al suprafeței și se poate calcula din raportul:

$$\frac{\theta(t)}{\theta_0}=\frac{\delta\Delta(t)}{\delta\Delta_0} \qquad (9)$$

unde:

θ_0 este acoperirea la formarea completă a unui monostrat;

$\delta\Delta(t)$ — variația lui Δ pentru acoperiri parțiale;

$\delta\Delta_0$ — variația lui Δ pentru acoperire completă.

Măsurîndu-se experimental $\delta\Delta(t)$ și $\delta\Delta_0$ (și presupunînd $\theta_0=1$) se poate calcula $\theta(t)$.

De multe ori se folosesc și măsurătorile de rezistivitate ale substratului [25] pentru determinarea cît mai corectă a gradului de acoperire.

3. *Determinarea tipului de izotermă de adsorbție*

Dependența acoperirii de presiune este o problemă importantă și este în funcție de domeniul de temperatură studiat.

Ținînd seamă de proporționalitatea $\delta\Delta \sim d$ și urmărindu-se $\delta\Delta=f(p)$ se poate determina tipul izotermei de adsorbție după metodele de testare expuse de Haywald și Tropnell [26].

Același sistem gaz/metal poate prezenta mai multe tipuri de izoterme de adsorbție, în funcție de domeniul de temperatură în care se lucrează. Așa, de exemplu, pentru adsorbția oxigenului pe argint au fost raportate în literatura de specialitate următoarele tipuri de izoterme:

— o izotermă tip Tempkin pentru temperaturi $T=180-340$°C și presiuni între 10^{-2} și 100 torr [27, 28];

— o izotermă de tip Langmuir pentru $T=180-260$°C și $p_{02}=50-400$ torr [29].

4. *Calcularea căldurii izosterice de adsorbție*

În cazul adsorbțiilor fizice sau chimice reversibile este valabilă ecuația Clausius Clapeyron:

$$\frac{d(\ln p)}{d(T^{-1})}=-\frac{\Delta H_{st}}{R} \qquad (10)$$

unde:

p este presiunea;

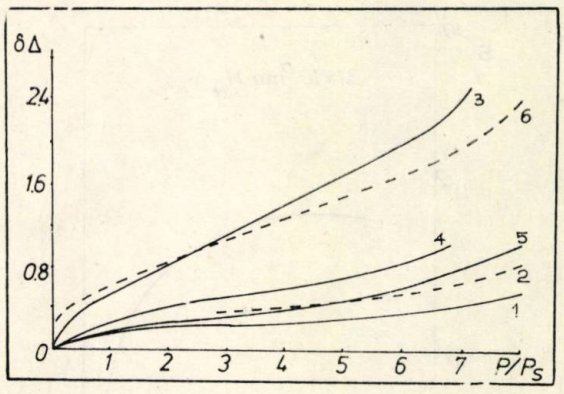


Fig. 7. Adsorbția fizică a apei pe siliciu hidratat la 300 K, $\Phi=70°$, $\lambda=5461$ Å:

1 — polizat mecanic; *2* — corodat normal; *3* — corodat rapid ($3:7/HNO_3$:HF); *4* — film de oxid de siliciu de 5000 Å; *5* — prin clivare; *6* — măsurători manometrice convenționale ale adsorbției apei pe cuarț [1].

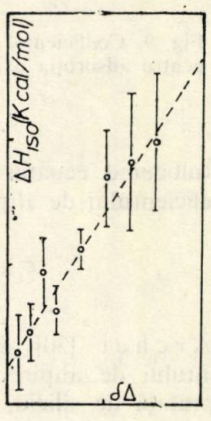


Fig. 8. Căldura izosterică de adsorbție a O_2/Ag(110) în funcție de $\delta\triangle$ [22].

T — temperatura;

R — constanta gazelor perfecte;

ΔH_{st} — căldura izosterică.

Din panta reprezentării $\ln p=f(T^{-1})$ se calculează ΔH_{st}. Variația căldurii izosterice cu gradul de acoperire dă informații cu privire la eterogenitatea suprafeței sau la interacțiunea între speciile adsorbite. Un exemplu în acest sens este oferit de Albers [22] pentru adsorbția oxigenului pe argint (fig. 8).

5. *Calcularea coeficientului de alipire*

Coeficientul de alipire (s) este definit ca raportul dintre numărul de molecule (sau atomi) ce se adsorb pe suprafață și numărul de molecule (sau atomi) ce ciocnesc suprafața. În același timp, coeficientul de alipire este legat de viteza de adsorbție și de presiune, după următoarea formulă:

$$\frac{d\theta}{dt}=sp\frac{\nu}{N_0} \qquad (11)$$

unde:

$\nu=\frac{nc}{4}$ este nr. molecule pe unitatea de volum și unitatea de presiune;

N_0 — nr. total de molecule necesare pentru a forma un monostrat complet.

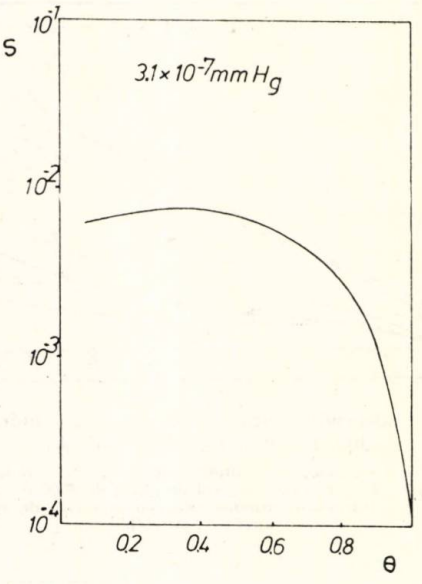


Fig. 9. Coeficientul de alipire în funcție de acoperire, pentru adsorbția oxigenului pe siliciu, la temperatura camerei [30].

Înlocuind ecuația (9) în (11) se obține valoarea coeficientului de alipire:

$$S=\frac{N_0}{\sqrt{\delta\Delta_0}}\cdot\frac{1}{p}\cdot\frac{d}{dt}(\sqrt{\delta\Delta}) \qquad (12)$$

A r c h e r [30], de pildă, prezintă variația coeficientului de alipire a moleculelor de oxigen pe o suprafață de siliciu, în funcție de acoperire (fig. 9).

6. *Detectarea orientării cristalografice*

S-a observat că adsorbția gazelor are parametri diferiți pe diferite fețe cristaline, schimbîndu-se corespunzător și valoarea parametrilor elipsometrici. Avînd determinată anterior mărimea acestor parametri, se poate deduce care față cristalină a fost expusă într-o situație dată.

Așa, de exemplu, M e y e r [31] a arătat că adsorbția oxigenului pe Si(111) se face cu o schimbare în valoarea lui ψ de $\delta\psi = 0{,}19° \pm 10\%$, în timp ce pentru Si(100), $\delta\psi = 0{,}32° \pm 15\%$.

A l b e r s [22] a arătat că în contrast cu Ag(111) oxigenul se adsoarbe pe Ag(110) imediat, cu un coeficient de alipire de aproximativ $5\cdot10^{-4}$ și $\theta_{max} = 0{,}5$, pe cînd la Ag(111), $S = 3\cdot10^{-5}$ și $\theta_{max} = 0{,}06$.

7. *Delimitarea adsorbției fizice de cea chimică*

M e y e r [31], trasînd $\delta\Delta = f(\delta\psi)$ în timpul adsorbției oxigenului, amoniacului, hidrogenului sulfurat și xenonului pe siliciu (fig. 10), a observat că pentru gazele adsorbite fizic (xenonul) $\delta\psi$ are o variație negativă, pe cînd pentru gazele adsorbite chimic (oxigenul, amoniacul, hidrogenul sulfurat), $\delta\psi$ prezintă o variație pozitivă și mai mare în valoare absolută decît valorile lui $\delta\psi$ pentru gazele adsorbite fizic. De asemenea, se pot pune în evidență două etape în adsorbțiile chimice, desemnate de cele două porțiuni de curbă cu pante diferite, și anume: o etapă rapidă în care pentru $\delta\Delta$ mare $\delta\psi \approx$ ct. și o etapă mai lentă, în care $\delta\Psi$ are o variație sesizabilă.

8. *Cinetica creșterii filmelor de gaz adsorbit*

Pentru filme subțiri (așa cum sînt filmele adsorbite), se poate aplica aproximația D r u d e [21] a ecuației elipsometrice, și anume $\delta\Delta \sim d$, astfel că din măsurarea în timp a lui Δ se obține creșterea lui d în timp și se poate ajusta curba $d = f(t)$ cu una din ecuațiile cunoscute.

Așa, de exemplu, Archer [32] a prezentat $\Delta = f(t)$ și $d = f(t)$ în timpul oxidării siliciului și germaniului și a găsit că filmul crește după o ecuație de tip Elovich:

$$\frac{d\theta}{dt} = ae^{b\theta} \qquad (13)$$

unde: a, b sînt constante evaluate din porțiunea lineară a curbei.

B o k x și colaboratorii [33] au studiat oxidarea nichelului (100) cu ajutorul elipsometriei și au descris curba de oxidare ca fiind de tipul ecuației Avrami:

$$\theta = \theta_0\left\{1 - \exp(-\alpha P_{O_2}^n t^2)\right\} \qquad (14)$$

unde:

θ_0 este acoperirea suprafeței la saturație;
α — constantă depinzînd numai de temperatură;
P_{O_2} — presiunea oxigenului;
n — factor exponențial care a fost determinat experimental și găsit egal cu 2.

Suprafața de Ni(100) oxidată a fost apoi redusă în hidrogen și reducerea a fost controlată tot elipsometric ($\delta\Delta = f(t)$) și s-a găsit că ecuația de care ascultă reducerea este analogă ecuației (14).

$$\theta = \theta_0 \exp(-\beta P_{H_2}^m t^2) \qquad (15)$$

unde: $m = 1$.

9. *Reacția speciilor adsorbite pe suprafață*

A l b e r s (22) trece în revistă studiile elipsometrice care se referă la reacția oxigenului adsorbit

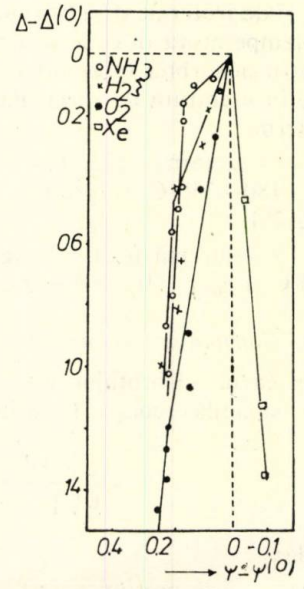


Fig. 10. Variația parametrului elipsometric Δ în funcție de variația parametrului elipsometric Ψ, pentru diferite gaze adsorbite pe Si(111) [31].

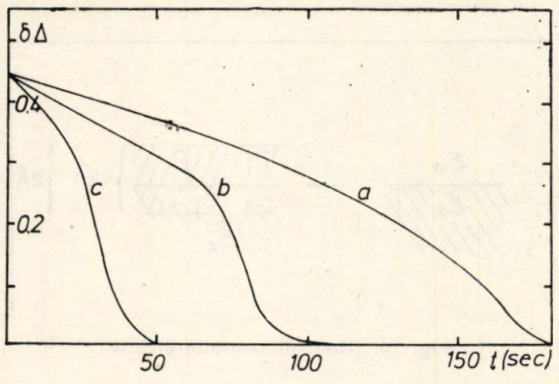


Fig. 11. Schimbări în $\delta\triangle$ ca funcție de timp, după admisia CO la temperatura camerei [24]:
a) $P_{CO} = 3{\cdot}7{\cdot}10^{-7}$ torr; *b)* 10^{-6} torr; *c)* $1{,}9{\cdot}10^{-6}$ torr.

cu hidrogenul, oxidul de carbon, etilena pe argint. Din aceste studii de reacție se pot obține informații despre oxigenul adsorbit și condițiile în care poate fi înlăturat de pe suprafața argintului. Astfel, temperatura la care reacționează hidrogenul, oxidul de carbon, etilena cu oxigenul preadsorbit este funcție de temperatura de adsorbție a oxigenului și natura gazului din care s-a format acest strat de oxigen preadsorbit (oxigen gaz sau N_2O). Pentru exemplificare în fig. 11 este prezentată variația lui $\delta\Delta$ în timp după admisia oxidului de carbon pe argint la temperatura camerei, la diverse presiuni. Ecuațiile cinetice găsite au fost destul de complicate. În prima etapă a reacției oxigenul preadsorbit scade lent, proces care se accelerează în a doua parte a reacției, astfel că ecuația care descrie reacția este:

$$\frac{d}{dt}N = -K_2 N_{01} - 2K_1 N_{11} \qquad (16)$$

cu:

$$N_{01} = 2M\frac{2\theta(1-\theta)}{\beta+1} \qquad (17)$$

$$\beta = [1 - 4\theta(1-\theta)\{1 - \exp(-\frac{\omega}{KT})\}]^{1/2} \qquad (18)$$

$$2\dot{N} = 2N_{11} + N_{01} \qquad (19)$$

unde:

- N_{01} este numărul de perechi de locuri ocupate de cîte un singur atom;
- N_{11} — numărul de perechi de locuri ocupate din cei mai apropiați vecini;
- ω — energia de interacțiune a perechii;
- M — nr. total de locuri;
- N — nr. total de atomi adsorbiți;
- θ — N/M;
- K_1, K_2 — constantele vitezelor de reacție pentru înlăturarea diferitelor tipuri de atomi de oxigen.

Ecuația (16) descrie, totuși, numai calitativ comportarea în timp observată, deoarece porțiunile finale ale curbelor din figura 11 (care scădeau prea încet) nu au fost prinse în ecuație, ale datorîndu-se, probabil, interacțiunilor interatomice pe care ecuația (16) le neglijează.

10 *Studiul legăturilor de adsorbție cu ajutorul spectroscopiei elipsometrice*

Din măsurătorile elipsometrice se poate determina funcția dielectrică în funcție de lungimea de undă. Din reprezentarea părții reale și imaginare a funcției dielectrice ca funcție de energie, se pot indexa tranzițiile interbandă [7, 11]. Dacă în urma acestor determinări pe substratul curat se adsoarbe un nou strat, energiile de tranziție obținute în noile condiții vor fi modificate, cantitatea și semnul deplasării pe scara energiei, datorită noului strat adsorbit, furnizînd informații cu privire la legăturile nou formate. Un exemplu sugestiv în acest sens este prezentat de K o l b și colaboratorii [35]. Ei au determinat experimental (prin tehnica reflectometriei diferențiale spectroscopice, foarte înrudită cu tehnica spectroscopiei elipsometrice) trei benzi de adsorbție pentru un monostrat de cupru adsorbit pe platină (respectiv la 2,1, 2,8 și 4,1 eV). Aceste benzi pot fi atribuite fie tranzițiilor între stările electronice ale adsorbantului, fie tranzițiilor atom adsorbit-substrat. Datorită faptului că tranzițiile în atom adsorbit sînt independente de unghiul de incidență al luminii, care provoacă tranziția, iar tranzițiile dintre atom adsorbit-substrat sînt puternic dependente, măsurîndu-se elipsometric dependența de unghiul de incidență al acestei tranziții ele pot fi identificate cu precizie. În plus, se pot determina și pozițiile energetice ale stărilor electronice în adatom (față de nivelul Fermi al substratului), deci se poate identifica și natura adatomului.

R i t z și colaboratorii [36, 37] au studiat cu ajutorul spectroscopiei elipsometrice (între 1,5 și 3,5 eV) adsorbția cupru—ftalocianinei (CuPc), comparativ cu adsorbția oxigenului și hidrogenului pe suprafețe de oxid de zinc (1100) și GaP (110). În structurile spectrale obținute, ei au pus în evidență benzile de adsorbție ale ZnO și GaP (la 3,2 eV și, respectiv, 3,5 eV) care nu se modifică în urma adsorbției O_2 și H_2,

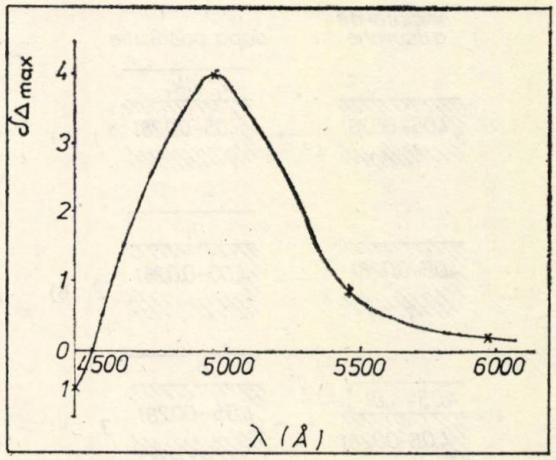


Fig. 12. Variația lui $\delta\triangle_{max}$ în funcție de lungimea de undă, la adsorbția CO pe un film de Au (T = 77 K) [38]

dar sînt modificate de adsorbția CuPc, în sensul că de astă dată apar și benzile de adsorbție proprii CuPc (sub 3 eV). Variația în $\delta\Delta$ și structura negativă în $\delta\psi$ cresc în amplitudine odată cu creșterea grosimii filmului de CuPc, dar la acoperiri mici spectrele sînt mai structurate decît la filmele groase. Chiar la 0,1 dintr-un monostrat, structura spectrală esențială este păstrată și este reproductibilă.

În figura 12 este prezentată variația lui $\delta\Delta_{max} = f(\lambda)$ (unde $\delta\Delta_{max}$ este valoarea lui $\delta\Delta$ pentru cantitatea maximă de oxid de carbon admisă în sistem) pentru adsorbția oxidului de carbon pe un film de aur la 77 K. Se observă un maxim în jurul energiei de 2,5 eV (energia la care are loc una din tranzițiile interbandă ale aurului curat). Se poate spune că o interacțiune între oxidul de carbon și aur există, dar este una slabă și care duce la o intensificare a tranziției aurului curat. De asemenea, din spectrele obținute elipsometric s-au putut face studii despre funcția de densitate a stărilor de suprafață [39, 40].

În studiile de chemosorbția gazelor pe metale, se pot obține atît date cantitative, cît și date despre structura suprafeței, dacă, alături de elipsometru, la celula de vid se atașează un LEED (difracție cu electroni lenți) și un spectrometru Auger. În acest caz, informațiile obținute cu ajutorul acestor trei tehnici complementare pot caracteriza noua suprafață obținută astfel: se pot face studii referitoare la cinetica stratului adsorbit pe suport, interacțiunea speciilor adsorbite între ele și cu suportul, natura și cantitatea speciilor adsorbite, observîndu-se continuu reconstrucția suprafeței și formarea noilor structuri cu ajutorul LEED (numai pentru monocristale) [34, 41—45].

Separat, elipsometria este folosită și la calibrarea cantitativă a spectrelor Auger [46].

III. Modele folosite pentru interpretarea măsurătorilor elipsometrice ale straturilor adsorbite

Dată fiind situația complexă din punctul de vedere al calculelor elipsometrice, în cazul adsorbției, o

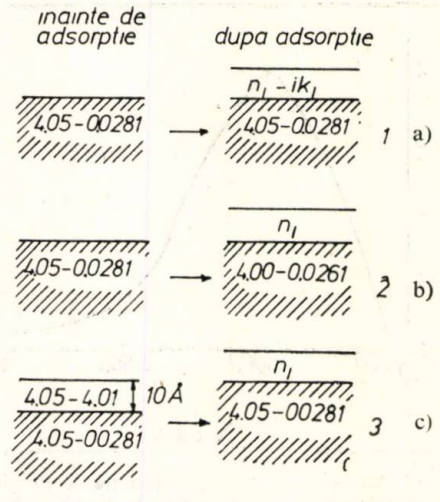


Fig. 13. Modele pentru explicarea stratului adsorbit [34].

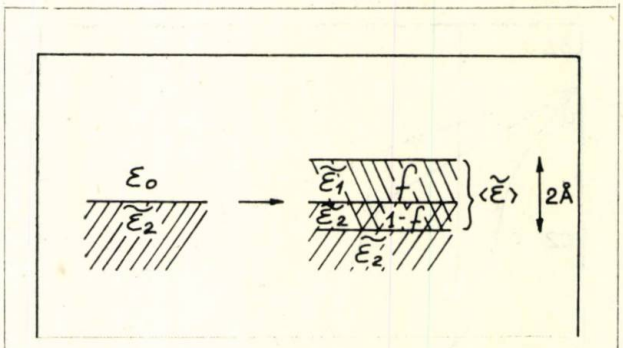


Fig. 14. Modelul stratului efectiv.

problemă în curs de asiduă cercetare este aceea a găsirii modelului teoretic cel mai potrivit pentru interpretarea rezultatelor.

Habraken [34] enumeră unele dintre teoriile cele mai des folosite pentru domeniul (sub) monostrat, și anume: teoria macroscopică extrapolată a lui Drude [21], teoria qvasimicroscopică a lui Strachan (în care stratul interfacial este reprezentat ca o distribuție bidimensională de dipoli oscilanți) [47] sau teoria microscopică a lui Sivukhin [48, 49].

Habraken [34], ca și Hanekamp [50] iau în considerare pentru chemosorbția oxigenului pe suprafețe metalice următoarele modele:

1. Modelul emis de Bootsma și Meyer [51] pentru chemosorbția gazelor pe suprafețele semiconductoare, care presupune că efectele măsurate constau din contribuția stratului adsorbit, considerat neabsorbant, și contribuția schimbărilor în substratul de suprafață al metalului (fig. 13 *a*):

$$\begin{cases} \delta\Delta_{obs} = \delta\Delta_{ads} + \delta\Delta_{ss} \\ \delta\psi_{obs} = \delta\psi_{ads} + \delta\psi_{ss} \end{cases} \tag{20}$$

Un calcul făcut de Meyer [52] duce la următoarele aproximații pentru $\delta\Delta$ și $\delta\psi$:

$$\begin{cases} \delta\Delta = C_\lambda \alpha\theta/\lambda \\ \delta\psi \leqslant 0 \end{cases} \tag{21}$$

unde:

α este polarizabilitatea medie a moleculelor;
θ — acoperirea;
C — o constantă caracteristică ce depinde numai de proprietățile optice ale filmului curat și de unghiul de incidență.

Constantele optice efective ale stărilor de suprafață n_2^{ss} și k_2^{ss} au fost calculate cu ajutorul unui program de calcul al lui McCrackin [53] din $\delta\Delta_{ss}$ și $\delta\psi_{ss}$, alegîndu-se o valoare d_{ss} a grosimii de strat.

Atît dependența $\delta\Delta \sim \lambda$ și $\delta\psi \leqslant 0$ pe tot domeniul de lungimi de undă, cît și valorile calculate n_2^{ss} și k_2^{ss} sînt rezonabile, totuși, numai pentru suprafețele semiconductoare, nu și pentru cele metalice. Așa, de exemplu, Merkt exemplifică inconsistența acestui model pe sistemele CO/Ag [54], CO/Ni [25] și CO/Cu [55], iar autorii acestui studiu au verificat-o pe sistemele CO/Au și O_2/Cu [23].

2. Modelul monostrat (fig. 13, *b*), în care stratul adsorbit se consideră absorbant. Constantele optice

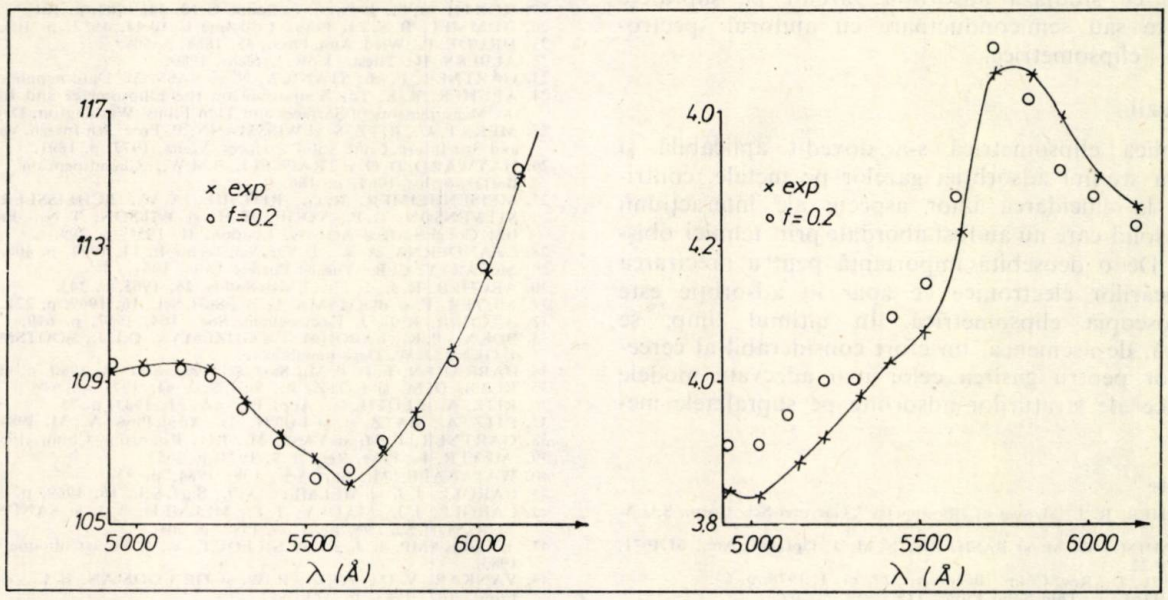


Fig. 15. Comparație între parametrii elipsometrici determinați experimental și cei calculați cu modelul EMA, pentru un sistem O_2/Cu [23]:
a) $\Delta = f(\lambda)$; *b)* $\psi = f(\lambda)$.

calculate cu ajutorul acestui model nu sînt plauzibile din punct de vedere fizic [34, 56].

3. Modelul cu două straturi (fig. 13, *c*), în care indicele de refracție efectiv n_1 este calculat cu ajutorul teoriei macroscopice extrapolate a lui D r u d e, iar polarizabilitatea speciilor adsorbite depinde de sarcina ionică.

Constantele optice n_2^s și k_2^s pot să difere de cele din volumul metalului, datorită descreșterii densității de electroni liberi N_f și a descreșterii timpului de ciocnire τ (presupunînd contribuția electronilor legați constantă în timpul chemosorbției). Schimbările totale calculate cu acest model ar putea fi scrise schematic astfel:

$$\begin{cases} \delta\Delta_{calc} = \delta\Delta_0 + \delta\Delta N_f + \delta\Delta_\tau \\ \delta\psi_{calc} = \delta\psi_0 + \delta\psi N_f + \delta\psi_\tau \end{cases} \quad (22)$$

Cei trei termeni reprezintă schimbările datorate stratului de oxigen adsorbit, descreșterii densității de electroni liberi și/sau descreșterii timpului de ciocnire a acestora.

Ajustarea cu datele experimentale, pe care o face H a b r a k e n [34] pentru adsorbția oxigenului pe Ag(110) și Cu(111), pare rezonabilă.

H a n e k a m p [50], față de Habraken, ia în considerare și contribuția electronilor legați în cupru cu ajutorul aproximației mediului efectiv (EMA) a lui B r u g g e m a n [57]. O descriere detailată a acestei aproximații este dată de A s p n e s [58—60].

Pentru un mediu cu două componente, unde mediul efectiv acționează ca gazdă, formularea matematică a aproximației EMA este:

$$f\frac{\varepsilon_1 - \langle\varepsilon\rangle}{\varepsilon_1 + 2\langle\varepsilon\rangle} + (1-f)\frac{\varepsilon_2 - \langle\varepsilon\rangle}{\varepsilon_2 + 2\langle\varepsilon\rangle} = 0 \quad (23)$$

unde:

$\langle\varepsilon\rangle$, ε_1, ε_2 sînt funcțiile dielectrice ale mediului efectiv al componentei 1, respectiv 2, și f — fracția de volum ocupată de componenta 1 (fig. 14).

H a n e k a m p [50] prezintă rezultatele calculate pentru straturile de Cu_2O și pentru amestecuri de Cu și Cu_2O luînd o grosime arbitrară de strat cu $d = 2$Å. Comparația dintre datele experimentale și cele calculate este mai bună în $\delta\Delta$ și mai slabă în $\delta\psi$.

În figura 15 este prezentată o comparație între parametrii elipsometrici Δ și ψ determinați experimental și cei calculați prin metoda EMA, pentru sistemul O_2/Cu-film [23]. Se observă, ca și la H a n e k a m p [50], o bună concordanță pentru Δ și o slabă concordanță pentru ψ (pentru $f = 0{,}2$).

În concluzie, folosirea aproximației EMA duce la rezultate mai bune decît folosirea primelor două modele prezentate anterior, dar încă nu perfect satisfăcătoare.

Cele trei modele expuse sînt de fapt modelele ideale care presupun straturile de suprafață perfect omogene și izotrope, ceea ce nu se întîmplă în realitate.

Un model mai realist este cel al suprafețelor rugoase și eterogene (EMA este numai aproximația de ordinul I la modelul suprafețelor rugoase). A s p n e s [58] consideră suprafețele rugoase formate din amestecuri de straturi efective pe care le tratează pe fiecare prin EMA. Pentru a calcula funcțiile dielectrice ale unui film pe substrat, el presupune o configurație de multistrat pe substrat uniform, în care toate straturile, inclusiv substratul, sînt tratate ca amestecuri EMA.

V l i e g e r [61] expune o teorie a proprietăților optice ale filmelor subțiri pe suprafețe rugoase ale substratului (ambele interfețe substrat-film și film-mediu ambiant sînt presupuse rugoase), ținînd cont de coeficienții electromagnetici constitutivi și de dimensiunea medie a filmului. Această teorie prezintă numeroase aplicații în fizica stării solide.

După cum s-a mai amintit, problema modelelor folosite pentru interpretarea măsurătorilor elipsometrice ale straturilor adsorbite este încă un subiect deschis cercetării și abordat din ce în ce mai intens

de cei ce studiază adsorbția gazelor pe suprafețe metalice sau semiconductoare cu ajutorul spectroscopiei elipsometrice.

Concluzii

Tehnica elipsometrică s-a dovedit aplicabilă și utilă la studiul adsorbției gazelor pe metale, contribuind la elucidarea unor aspecte ale interacțiunii gaz — solid care nu au fost abordate prin tehnici obișnuite. De o deosebită importanță pentru precizarea modificărilor electronice ce apar în adsorbție este spectroscopia elipsometrică. În ultimul timp, se observă, de asemenea, un efort considerabil al cercetătorilor pentru găsirea celor mai adecvate modele teoretice ale straturilor adsorbite pe suprafețele metalice.

Bibliografie

1. ARCHER, R. J., Manual of ellipsometry", Gaertner Sci. Corp., S.U.A. 1968.
2. IBRAHIM, M. M. și BASHARA, N. M. J, Opt. Soc. Am., **61**,1971, p. 1622.
3. MOISIL, D., Rev. Chim. (București), **29**, nr. 1, 1978, p. 63.
4. OHLIDAL, I., Thin Solid Films, **115**, 1984, p. 269.
5. WOOTEN, F. ,,Optical Properties of Solids", North-Holland, Amsterdam, 1972.
6. EHRENREICH, H., și PHILIPP, H. R., Phys. Rev., **128**, 1962, 1622.
7. GHITA, L., GHITA, C. și CONSTANTINESCU, M., Rev. Roum. Phys., **22**, 1977, p. 697.
8. McCRACKIN, F. L. și PASSAGLIA, E. ,,Measurement of the Thickness and Refractive Index of Very Thin Films and the Optical Properties of Surfaces by Ellipsometry", J. Res.Natl.Bur.Std., 67A, 1963, p. 363.
9. AZZAM, R. M. A. și BASHARA, N. M. ,,Ellipsometry and polarized light", North-Holland, Amsterdam, 1977.
10. STRAAIJER, A., HANEKAMP, L. J. și BOOTSMA, G. A., Surf. Sci., **96**, nr. 1—3, 1980, p. 217.
11. RIEDLING, K., Thin Solid Films, **75**, 1981, p. 355.
12. STETIU, P., Surf. Sci., **135**, 1983, p. 276.
13. JASPERON, S. N., BURGE, D. K. și O'HANDLEY, R. C., Surf. Sci., **37**, 1973, p. 548.
14. PIHLAJAMAKI, S. V. și KANKARE, J., J. Phys., Colloque C **10**, 44, 1983, p. 53.
15. ZAGHLOUL, A. R. M., EL-BAHY, M. M. și ABOU-SEADA, M. S., J. Phys., Colloque C **10**, 44, 1983, p. 65.
16. MULLER, R. M. și FARMER, J. C., J. Phys, Colloque C 10, **44**, 1983. p. 57.
17. MORITANI, A., OKUDA, Y. și NAKAI, J., J. Phys., Colloque C 10,**44**, 1983, p. 217.
18. SANDSTRÖM, T. și J. Phys., Colloque C 10,**44**, 1983, p. 75.
19. KORTH, H. E., J. Phys., Colloque C 10, **44**, 1983, p. 101.
20. HUMMEL, R. E., J. Phys., Colloque C 10,**44**, 1983, p. 105.
21. DRUDE, P., Wied. Ann. Phys., **35**, 1888, p. 508.
22. ALBERS, H., Thesis, Univ. Utrecht, 1980.
23. GARTNER, F. M., STANICA, N. și VASS, M. Date nepublicate.
24. ARCHER, R. J., The Simposium on the Ellipsometer and Its Use in the Measurements of Surfaces and Thin Films, Washington, D. C., 1963.
25. MERKT, U., RITZ, S. și WISSMANN, P. Proc. 7th Intern. Vac.Congr. and 3rd Intern. Conf. Solid Surfaces, Viena, 1977, p. 1801.
26. HAYWARD, D. O. și TRAPNELL, B.M.W.,,,Chemisorption", London, Butterworths, 1964, p. 166.
27. MEISENHEIMER, R. G., RITCHIE, A. W., SCHLISSLER, D. O., STEVENSON, D. P., VOGE, H. H. și WILSON, T. N., Proc. 2nd Inst. Congr.Surface Activity, London, II, 1957, p. 299.
28. CZANDERNA, A. W., J. Vac. Sci. Technol., **14**, 1977, p. 408.
29. McCARTY, C. B., Thesis, Purdue Univ, 1961.
30. ARCHER, R. J., J. Pjys. Chem.Solids, **26**, 1965, p. 343.
31. MEYER, F. și BOOTSMA, G. A., Surf. Sci., **16**, 1969, p. 221.
32. ARCHER, R. J., J. Electrochem. Soc., **104**, 1957, p. 619.
33. BOKX, P. K., LABOHM, F., GIJZEMAN, O.L.J., BOOTSMA, G.A. și GENS, J. W. Date nepublicate.
34. HABRAKEN, F. H. P. M., Surf. Sci., **96**, nr. 1—3, 1980, p. 482.
35. KOLB, D. M. și KÖTZ, R., Surf. Sci., **64**, 1977, p. 698.
36. RITZ, A. și LÖTH, H., Appl. Phys. A, **31**, 1983, p. 75.
37. RITZ, A., MATZ, R. și LÜTH, H., Appl. Phys. A., **33**, 1984, p. 37.
38. GARTNER, F. M. și VASS, M., Rev. Roumaine Chim., 1985.
39. MEYER, F., Phys. Rev. B, **9**, 1974, p. 3622.
40. WATANABE, M., Surf. Sci., **138**, 1984, p. 95.
41. CAROLL, J. J. și MELMED, A. J., Surf. Sci., **16**, 1969, p. 251.
42. CAROLL, J. J., MADEY, T. E., MELMED, A. J. și SANDSTRÖM, D. R., Surf. Sci., **96**, nr. 1—3, 1980, p. 508.
43. HANEKAMP, L. J. și van SILFOUT, A., J. Phys. Colloque C 10,**44**, 1983.
44. VANKAR, V. D., VOOK, R. W. și DE COOMAN, B. C., Thin Solid Films, 102, 1983, p. 313.
45. McCONVILLE, C. F., SOMERTON, C. și WOODRUFF, D. F., Surf. Sci., **139**, 1984, p. 75.
46. VRAKKING, J. J. și MEYER, F., Appl. Phys. Lett., **18**, 1971, p. 226.
47. STRACHAN, C., Proc. Cambridge, Phil. Soc., **29**, 1933, p. 116.
48. SIVUKHIN, D. V., Zh. Eksperim. i Teor. Fiz. S.S.S.R., **18**, 1948, p. 976.
49. SIVUKHIN, D. V., Soviet Phys-JETP, **3**, 1956, p. 269.
50. HANEKAMP, L. J., Surf. Sci., **118**, 1982 p. 1.
51. BOOTSMA, G. A. și MEYER, F., Surf. Sci., **14**, 1969, p. 52.
52. MEYER, F., Surf. Sci., **56**, 1976, p. 37.
53. McCRAKIN, F. L., A Fortran Program dor Analysis of Ellipsometer Measurements, Natl. Bur.Std. (US) Tech. Note 479, Washington DC 1969.
54. MERKT, U. și WISSMANN, P., Surf. Sci. **96**, nr. 1—3, 1980, p. 529.
55. MERKT, U. și WISSMANN, P., Thin Solid Films, **57**, 1979, p. 65.
56. WYROBISCH, W. H., Thesis, Tech. Univ. Munich, 1979.
57. BRUGGEMAN, D. A., Ann. Physik (Leipzig), **24**, 1935, p. 636.
58. ASPNES, D. E., THEETEN, J. B. și HOTTIER, F., Phys. Rev. **B20**, 1979, p. 3292.
59. ASPNES, D. E. și THEETEN, J. B., Phys. Rev. Letters, **43**, 1979, p. 1046.
60. ASPNES, D. E., KINSBRON, E. și BACON, D. D., Phys. Rev. **B21**, 1980, p. 3290.
61. VLIEGER, J. și WIND, M. M., J. PHYS., Colloque C 10,**44**, 1983.

Intrat în redacție: 19.IV.1985

cronică

Printre acțiunile întreprinse de Consiliul Național al Inginerilor și Tehnicienilor, în cadrul Festivalului național „Cîntarea României", a avut loc la București, în zilele de 7 și 8 iunie 1985, simpozionul-consfătuire pe tema „Aplicarea și generalizarea invențiilor în industria de medicamente".

Acțiunea a fost organizată de Consiliul Național al Inginerilor și Tehnicienilor, Ministerul Industriei Chimice și Oficiul de Stat pentru Invenții și Mărci, iar lucrările s-au bucurat de o largă participare din partea specialiștilor.

Simpozionul a avut drept scop impulsionarea valorificării invențiilor din domeniul medicamentelor, pentru care s-au acordat brevete de invenție. S-a ținut seama, în principal, de invențiile care au la bază substanțe active indigene și nu necesită materii prime din import.

Referatele și comunicările au fost susținute de autori din peste 20 de institute și întreprinderi din București, Cluj-Napoca, Timișoara, Brașov, Piatra-Neamț, Iași, Oradea și Tîrgu-Mureș.

Din cele 38 de referate și comunicări a rezultat posibilitatea obținerii unor produse medicamentoase sau compoziții cosmetice valoroase, competitive cu produse similare din import.

S-a prezentat o valorificare a materiilor prime indigene obținute din plante, produse animale, produse minerale și de sinteză, dintre care s-a remarcat o serie de referate care s-au ocupat de:

— procedee noi pentru producerea extractelor din plante din flora spontană;
— valorificarea deșeurilor rezultate de la prelucrarea tomatelor în industria alimentară;
— obținerea unui total alcoloidic din cornul secarei;
— utilizarea sării de Bazna și Bălțătești într-o bază de unguent lavabil;
— utilizarea antihialuronidazei de origine animală — extractul de cartilagii;
— creșterea potențialului bioproductiv al unei tulpini slab producătoare de penicilacilază;
— obținerea unui medicament antiinfecțios și antiinflamator din produse naturale și de sinteză;
— procedee de realizare a unor citostatice din produse de sinteză.

De asemenea, au prezentat interes deosebit comunicările care s-au referit la realizarea de medicamente utilizate în tratamentul unor afecțiuni, astfel:

— produse citostatice (ciclofosfamida și Cisplatina) și de redresare a celulelor bolnave;
— medicamente cu acțiune cicatrizantă și regeneratoare pentru arsuri și plăgi (Cicatrol și Plastogel);
— hepatobiliare (realizate de Plantavorel-Piatra Neamț) și hepatoprotectoare (Regopar și Tonobil);
— medicamente antiinfecțioase și antiinflamatorii (Mecolzol);
— hemostatic și antiiflamator (Venoruton);
— medicament antiprolactinic cu acțiune terapeutică în obstretică și ginecologie și în unele boli neuroendocrine;
— antibiotice (tylozină și cefalotin sodic).

Tematica abordată în referatele prezentate a scos în evidență preocuparea specialiștilor pentru utilizarea superioară a materiilor prime indigene în vederea obținerii de produse care să asigure necesarul de medicamente, contribuind la reducerea importului.

În urma susținerii referatelor și a problemelor puse de specialiști, a rezultat o serie de măsuri ce vor fi luate pentru realizarea produselor respective — măsuri care solicită o colaborare mai strînsă între unitățile de cercetare și producție din diferite ministere.

MAGDALENA SCHENN și R. IONESCU

OVIDIU MUNTEAN
LIVIU IONIȚĂ
CLARA IOVIȚĂ
WILLIAM SCHENKER

Echilibrul gaz—lichid în sistemul CO_2—soluții apoase de $K_2CO_3(KHCO_3)$, în prezența activatorilor

C.Z.: 541.123: 546.264—31: 546.32.264

Lucrarea prezintă un studiu experimental al echilibrului în sistemul eterogen: bioxid de carbon—soluții apoase de carbonat (bicarbonat) de potasiu în prezența adaosurilor activatoare. Se pune în evidență influența naturii activatorului asupra echilibrului realizat în sistem și, prin urmare, a capacității maxime de absorbție a soluției de carbonat. Se discută influența principalilor parametri, temperatura, gradul de carbonatare, concentrația activatorului asupra echilibrului eterogen.

An experimental study regarding the equilibrium in the heterogeneous system: carbon dioxide — activated K_2CO_3 ($KHCO_2$) water solutions is presented. The influence of the nature of the "activator" upon the equilibrium established in the system as well as upon the maximum absorption capacity of the carbonate solution, for the temperature range 60—120°C, is evidenced.

В настоящей работе излагается экспериментальное изучение равновесия в гетерогенной системе углекислота-водные растворы карбоната (бикарбоната) калия в присутствии активирующих добавок. Выявляется влияние природы активатора на достигаемое в системе равновесие и, следовательно, на максимальную абсорбционноспособность раствора карбоната. Обсуждается влияние главных параметров: температуры, степени карбонатации, концентрации активатора на гетерогенное равновесие.

Îndepărtarea bioxidului de carbon din amestecuri de gaze cu ajutorul lichidelor absorbante este un proces des întîlnit în practică. Pentru exemplificare, se pot menționa cele mai importante aplicații: eliminarea bioxidului de carbon din gazele de sinteză a amoniacului, din gazul mixt (apă/generator), pentru creșterea puterii calorifice a acestuia, obținerea bioxidului de carbon pur folosit ca modelator în reacțiile nucleare, la sudură etc. [11].

Operația de separare a bioxidului de carbon poate fi absorbția fizică, în care caz se utilizează un solvent, de exemplu apă sub presiune, sau absorbția însoțită de reacție chimică, cînd lichidul absorbant conține un component, de exemplu, carbonatul de potasiu, care reacționează cu bioxidul de carbon. În ultimul caz, soluțiile pot conține suplimentar adaosuri, denumite activatori, cu rolul de a mări viteza procesului de absorbție. Cele mai utilizate adaosuri sînt trioxidul de arsen (As_2O_3), pentoxidul de vanadiu (V_2O_5) și acidul α-aminoacetic (glicina, H_2N-CH_2-COOH).

Pentru analiza și dimensionarea coloanei de absorbție, interesează în egală măsură cunoașterea atît a vitezei procesului de absorbție, rezultată din interacțiunea dintre reacția chimică și transferul de masă între fazele sistemului, cît și a capacității maxime de absorbție a unei soluții de compoziție dată, determinată de valorile concentrațiilor componenților corespunzătoare echilibrului din sistem. Cunoașterea echilibrului prezintă o importanță deosebită pentru operația de desorbție, deoarece, în această etapă, se urmărește regenerarea soluției absorbante în condiții cît mai apropiate de cele de echilibru.

În ultimul timp, în special în cazul tehnologiilor de fabricare a amoniacului, se manifestă tendința de înlocuire a As_2O_3 cu alți activatori, de exemplu glicină, justificată de considerente referitoare la protecția mediului și toxicitate, precum și de necesitatea de a micșora consumul energetic în etapa de absorbție-desorbție a bioxidului de carbon.

În lucrare se studiază influența naturii activatorului asupra echilibrului gaz—lichid din sistemul bioxid de carbon—soluții apoase de $K_2CO_3(KHCO_3)$ și, prin urmare, asupra capacității maxime de absorbție a soluției utilizate. Aceste informații sînt necesare fundamentării deciziei de modificare a coloanelor de absorbție și desorbție dintr-o instalație existentă, atunci cînd se înlocuiește activatorul.

Dr. ing. OVIDIU MUNTEAN, Institutul Politehnic—București. Facultatea de Utilaje și Inginerie Proceselor Chimice.
Ing. LIVIU IONIȚĂ, Centrul de Calcul al Industriei Chimice — București.
Ing. CLARA IOVIȚĂ, Combinatul Petrochimic — Brazi.
Ing. WILLIAM SCHENKER, Centrul de Cercetări Chimice, Craiova — Işalnița.

1. Considerații teoretice

Absorbția bioxidului de carbon în soluții de carbonat-bicarbonat de potasiu are loc în condiții industriale la presiuni de ordinul a 10—20 at și la temperaturi sub 100°C.

Reacția bioxidului de carbon cu ionul carbonat este descrisă de ecuația globală:

$$\underset{(1)}{CO_2} + \underset{(1)}{H_2O} + \underset{(2)}{CO_3^{-2}} \rightleftharpoons \underset{(3)}{2HCO_3^-}, \quad K_{C,1} \qquad (1)$$

Etapa determinantă de viteză este formarea ionului bicarbonat (HCO_3^-), dar mecanismul reacției poate să fie diferit, depinzînd de *p*H-ul soluției [1, 2].

La un *p*H > 10:

$$H_2O \rightleftharpoons H^+ + OH^- \qquad (2)$$

$$CO_2 + OH^- \rightleftharpoons HCO_3^- \qquad (3)$$

$$HCO_3^- + OH^- \rightleftharpoons CO_3^{2-} + H_2O \qquad (4)$$

în care reacția (3) este determinată de viteză și, prin urmare reacțiile (2) și (4) sînt instantanee.

Pentru un *p*H < 8, reacția se desfășoară după un mecanism „acid":

$$CO_2 + H_2O \rightleftharpoons H_2CO_3 \qquad (5)$$

$$H_2CO_3 + OH^- \rightleftharpoons HCO_3^- + H_2O \qquad (6)$$

în care reacția (5) este lentă. În condițiile industriale de operare, *p*H-ul soluției absorbante este mai mare decît 10 și, prin urmare, mecanismul „acid" este puțin probabil. O discuție detaliată este prezentată în lucrarea [2].

Exprimarea, prin mărimi măsurabile, a condiției de echilibru în sisteme eterogene gaz-lichid în care un component din faza gazoasă se distribuie între cele două faze, participînd la reacții în faza lichidă, este îngreuiată de lipsa unor relații cu aplicabilitate practică pentru calculul activităților componenților din faza lichidă, în special atunci cînd sînt prezenți electroliți [3]. Din această cauză, pentru obținerea unor rezultate cu aplicabilitate practică, cu un efort mai redus de calcul, se introduc ipoteze simplificatoare la natura soluției lichide și a celei gazoase, precum și la comportarea componenților în cele două faze.

În caz general, utilizînd constante de echilibru, presupunînd o soluție ideală în faza gazoasă și legea de distribuție Henry între fazele existente, sistemul de ecuații este:

$$K_{a,i} = \prod_{j=1}^{S} a_j^{\nu_{ij}} \qquad i = 1, 2 \cdots r \qquad (7)$$

$$\gamma_j y_j P = H_j a_j \qquad (8)$$

în care:

ν_{ij} sînt coeficienții stoechiometrici în cele r reacții la care participă S componenți;

γ_j — coeficienții de fugacitate pentru componenții din faza gazoasă;

y_j — fracția molară;

P — presiunea sistemului.

Pentru componenți cu comportare ideală în ambele faze, ecuațiile (7) și (8) se exprimă în funcție de concentrații molare în fază lichidă și fracții molare în faza gazoasă [4, 5].

Pentru a verifica ipotezele simplificatoare introduse, sînt necesare determinări experimentale.

Prezența activatorului, de exemplu a glicinei, în faza lichidă determină apariția în sistem și a altor reacții care vor influența valoarea mărimilor de la echilibru.

Glicina, substanță cu caracter amfoter, poate exista în soluțiile apoase sub trei forme ionice [6]: amfion ($H_3\overset{+}{N}-CH_2-COO^-$), anion al glicinei ($H_2N-CH_2-COO^-$) și cation al glicinei ($H_3\overset{+}{N}-CH_2-COOH$). În experiențele efectuate, datorită caracterului alcalin al soluției de carbonat (bicarbonat), prezența cationului este puțin probabilă. Este posibil ca bioxidul de carbon să reacționeze cu anionul glicinei care se află, datorită *p*H-ului ridicat, în concentrația cea mai mare:

$$CO_2 + H_2N-CH_2-COO^- \rightleftharpoons {}^-OOC-NH-CH_2-COO^- + H^+, \quad K_{c,2} \qquad (9)$$

urmată de:

$$H^+ + H_2N-CH_2-COO^- \underset{K_{c,3}}{\rightleftharpoons} H_3\overset{+}{N}-CH_2-COO^-, \qquad (10)$$

$$H^+ + CO_2^{2-} \rightleftharpoons HCO_3^- \quad K_{c,4} \qquad (11)$$

Reacția (9) este determinată de viteză. Este posibil ca în sistem să se desfășoare și următoarea reacție [7]:

$$CO_3^{2-} + H_3\overset{+}{N}-CH_2-COO^- \rightleftharpoons$$

$$\rightleftharpoons {}^-OOC-NHCH_2-COO^- + H_2O, \quad K_{c,5} \qquad (12)$$

care poate influența concentrația ionului carbonat la echilibru.

Modul în care activatorul participă la sistemul de reacții din faza lichidă nu este pe deplin elucidat, de cele mai multe ori acceptîndu-se acțiunea catalizatoare a activatorului. O discuție mai amplă se găsește în lucrările [2, 8].

2. Instalația experimentală

Amestecul bifazic gaz—lichid a fost adus în condiții de echilibru într-o autoclavă cu un volum aproximativ egal cu 1 l, confecționată din oțel inoxidabil și montată în instalația prezentată în figura 1. Autoclava este prevăzută cu un sistem de agitare electromagnetic, compus din electromagnetul (*5*), care acționează într-o mișcare sus-jos tija (*7*), pe care sînt montate trei discuri perforate (*8*). Deplasarea acestora prin faza gazoasă și lichidă și prin interfața care le separă realizează amestecarea dorită. Temperatura de echilibru este măsurată cu termorezistența (*6*) și este menținută constant (eroare ±0,1°C) prin sistemul de termostatare (*9*). Ca agent termic s-au utilizat apa, pentru temperaturi de pînă la 80°C, și uleiul mineral, pentru valori mai ridicate.

Bioxidul de carbon se alimentează în autoclavă din butelia (*2*), care conține CO_2 gazos (presiune 10÷20 at.) și a cărui temperatură este menținută constant (30°C) prin termostatare. Vidarea autoclavei se realizează cu pompa de vid (*4*). Pentru

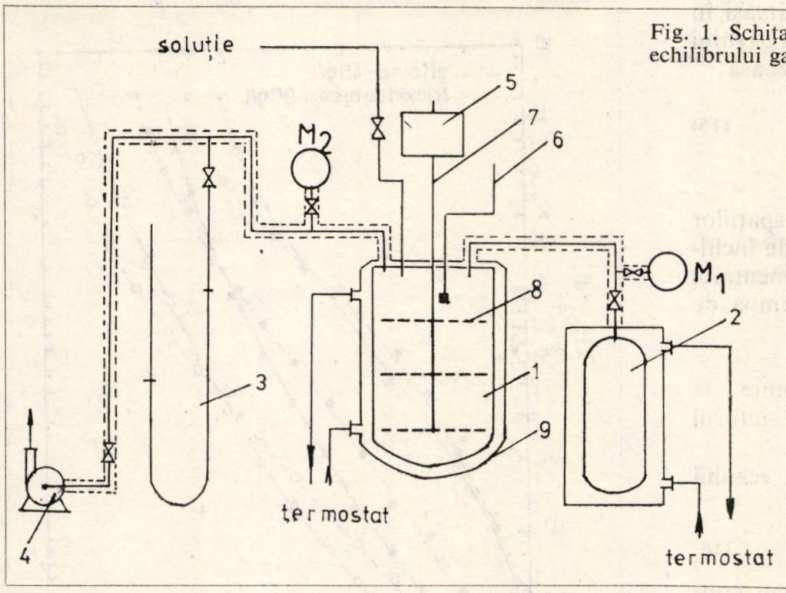


Fig. 1. Schița instalației experimentale pentru studiul echilibrului gaz—lichid în sistemul CO_2 — soluții apoase de $K_2CO_3(KHCO_3)$.

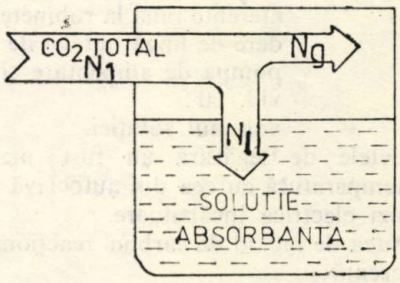


Fig. 2. Repartizarea bioxidului de carbon introdus între fazele sistemului.

măsurarea presiunii la echilibru se folosește manometrul cu mercur (*3*), iar pentru domeniul presiunilor înalte, manometru M_2 (clasa de precizie 0,1). Presiunea bioxidului de carbon din butelia de alimentare se măsoară cu manometrul M_1 (clasa de precizie 0,1).

În autoclavă se introduc 400 ml soluție apoasă de carbonat de potasiu și bicarbonat de potasiu, cu sau fără activator. Au fost făcute determinări utilizînd și volume de soluție cuprinse între 350 și 650 ml, însă volumul de 400 ml asigură cea mai bună amestecare atît pentru faza gazoasă, cît și pentru cea lichidă, precum și absorbția unei cantități de bioxid de carbon care permite obținerea unui număr acceptabil de determinări pînă la saturarea completă a soluției. Concentrația inițială a soluțiilor a fost, practic, pentru toate determinările, de 2,1 mol/l K_2CO_3 și 0,2 mol/l $KHCO_3$.

După introducerea soluției, autoclava se închide și se videază rapid, pentru îndepărtarea aerului și vaporilor de apă pînă la o presiune remanentă cît mai mică, citită la manometrul (*3*). Se încălzește autoclava pînă la temperatura dorită, după care se introduce o cantitate de bioxid de carbon din butelia (*2*). Prin încercări s-a stabilit că după aproximativ 2 h se realizează echilibrul în sistem și, prin urmare, presiunea finală reprezintă presiunea de echilibru la temperatura dată. Se introduce o nouă cantitate de bioxid de carbon și se așteaptă stabilirea echilibrului la o altă valoare a presiunii din sistem. Operația se repetă pînă cînd soluția nu mai absoarbe bioxid de carbon. Pentru verificarea reproductibilității rezultatelor, au fost făcute și determinări ale presiunii în sens descrescător. Operațiile se repetă pentru alte compoziții de soluție și pentru alte temperaturi.

La unele determinări s-a făcut și analiza fazei lichide, pentru a se putea verifica bilanțul de bioxid de carbon.

3. Rezultate experimentale

În lucrare sînt analizate rezultatele obținute pentru cazul soluțiilor de carbonat (bicarbonat) de potasiu fără activator, cu activator As_2O_3 (concentrație As_2O_3 20÷90 g/l) și cu activator glicină (concentrație glicină 10—100 g/l). Concentrațiile utilizate pentru activator se găsesc în domeniul celor care se folosesc în practica industrială, iar variația acestora pe o plajă mai largă s-a efectuat cu intenția obținerii unei eventuale concentrații optime a activatorului. Se înțelege că decizia finală în această direcție poate fi făcută după considerarea economicității în ansamblu a procedeului.

Rezultatele experimentale primare au fost prelucrate în scopul determinării:

— presiunii parțiale a bioxidului de carbon în faza gazoasă;

— concentrației soluției în carbonat și bicarbonat de potasiu, exprimată și prin gradul de carbonatare a soluției.

Faza gazoasă fiind saturată cu vapori de apă, presiunea parțială a bioxidului de carbon se obține din presiunea totală citită la manometru, P, din care se scade presiunea parțială a vaporilor de apă la temperatura din autoclavă p_w și presiunea parțială a aerului rămas după vidare p_r; aceasta din urmă trebuie corectată pentru diferența de temperatură între temperatura de echilibru T și cea la care s-a realizat vidarea, T_0. Prin urmare:

$$p_{1,e} = P - p_w - p_r \frac{T}{T_0} \qquad (13)$$

Presupunînd că în sistem se introduc N_1 moli CO_2 (fig. 2), N_g moli vor rămîne în faza gazoasă, iar N_l moli trec în soluție, unde reacționează cu carbonatul de potasiu conform ecuației (1). N_1 se determină din variația presiunii bioxidului de carbon din butelia de alimentare Δp_b, considerînd o comportare de gaz ideal, ceea ce este acceptabil pentru domeniul de presiuni la care s-a lucrat:

$$N_1 = \frac{\Delta p_b \cdot V_b}{RT_b} \qquad (14)$$

în care:

V_b este volumul buteliei (determinat prin umplerea cu apă a buteliei și cîntărire);

T_b — temperatura buteliei (30±0,1°C).

Numărul de moli de bioxid de carbon rămaşi în faza gazoasă se determină din legea generală a gazului ideal aplicată volumului ocupat de faza gazoasă:

$$N_g = \frac{p_{1,e}(V_{ac} - V_l)}{RT} \tag{15}$$

în care:

V_{ac} reprezintă volumul autoclavei şi al spaţiilor aferente pînă la robinetele de închidere de lîngă butelia de alimentare, pompa de alimentare şi pompa de vid, iar;

V_l — volumul soluţiei.

Conductele de legătură au fost menţinute la aceeaşi temperatură cu cea din autoclavă cu ajutorul unei benzi electrice încălzitoare.

Cantitatea de bioxid de carbon reacţionată rezultă prin diferenţă:

$$N_l = N_1 - N_g \tag{16}$$

Compoziţia fazei lichide este exprimată prin concentraţiile molare ale carbonatului şi bicarbonatului de potasiu sau prin gradul de carbonatare. În primul caz, conform stoechiometriei reacţiei (1) şi neglijînd variaţia volumului soluţiei, rezultă:

$$c_{2,e} = c_{2,0} - \frac{N_l}{V_1} \tag{17}$$

şi respectiv:

$$c_{3,e} = c_{3,0} + \frac{2N_l}{V_1} \tag{18}$$

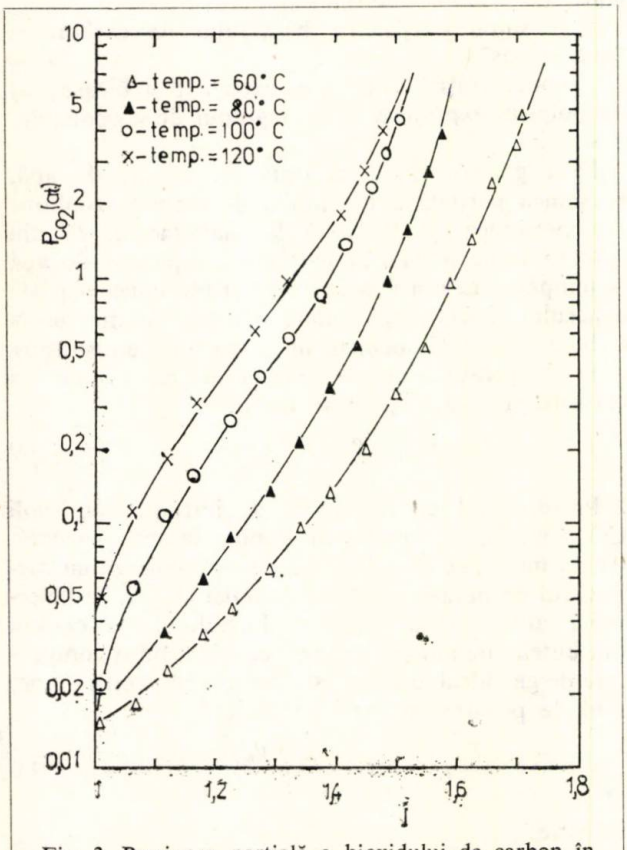


Fig. 3. Presiunea parţială a bioxidului de carbon în funcţie de gradul de carbonatare a soluţiei; activator glicină (concentraţia = 40 g/l).

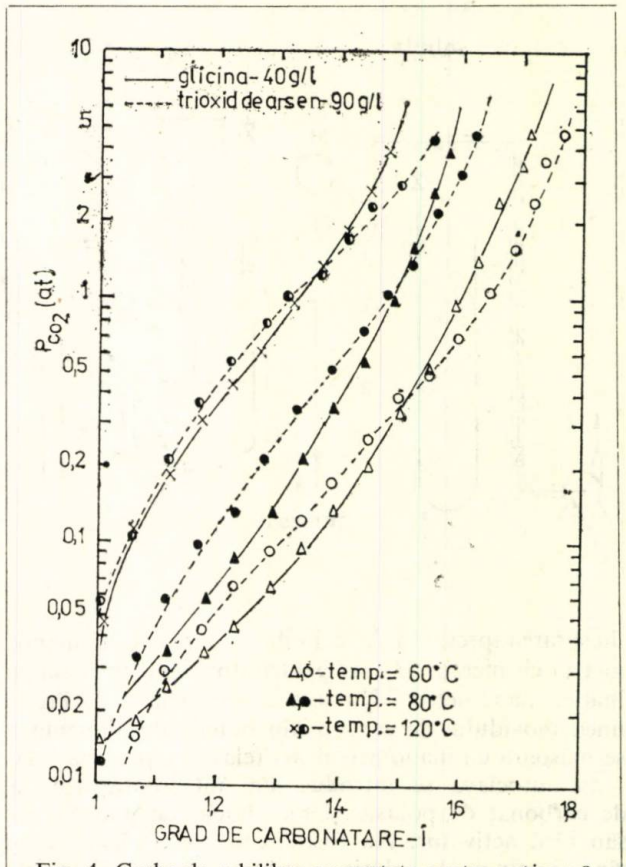


Fig. 4. Curbe de echilibru prezentate pentru activarea cu glicină şi trioxid de arsen.

în care $c_{2,0}$ şi $c_{3,0}$ sînt concentraţiile molare ale carbonatului şi bicarbonatului de potasiu în soluţia iniţială.

Gradul de carbonatare poate fi exprimat ca raportul dintre cantitatea de ioni K^+ legată sub formă de bicarbonat şi cantitatea de ioni K^+ din soluţie, în care caz:

$$\alpha = \frac{c_{3,e}}{c_e} \tag{19}$$

sau ca raportul dintre cantitatea de bioxid de carbon legat chimic şi cantitatea de oxid de potasiu, K_2O, activă, totală, din soluţie, în care caz:

$$I = \frac{c_{2,e} + c_{3,e}}{\frac{c_e}{2}} \tag{20}$$

Concentraţia totală a ionului K^+ este $c = 2c_2 + c_3$ şi se poate stabili o relaţie simplă între cele două moduri de exprimare a gradului de carbonatare:

$$I = 1 + \alpha \tag{21}$$

Aplicînd relaţiile (7) şi (8) pentru reacţia globală (1), în situaţia cînd se ia în considerare ipoteza unei comportări ideale a componenţilor din cele două faze rezultă:

$$K_{c,1} = \frac{c_{3,e}^2}{c_{1,e}\, c_{2,e}} \tag{22}$$

$$p_{1,e} = H_1 c_{1,e} \tag{23}$$

De unde, prin introducerea gradului de carbonatare a soluţiei la echilibru, rezultă expresia presiunii parţi-

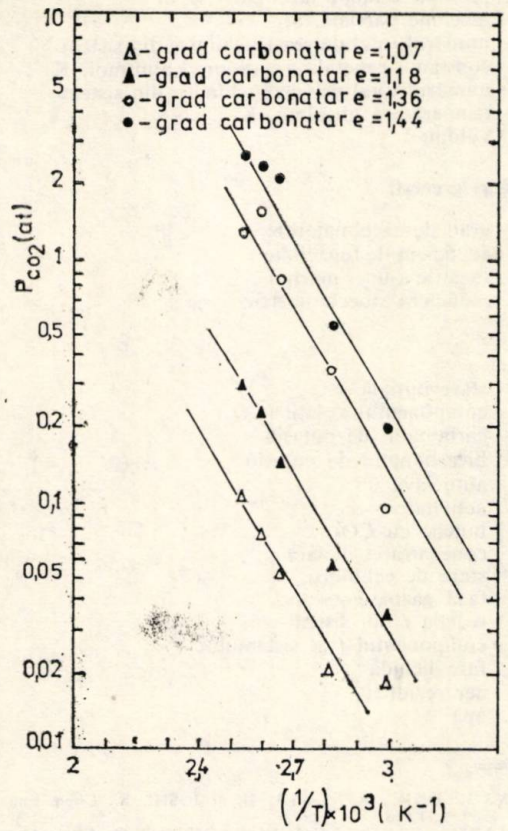


Fig. 5. Variația presiunii parțiale a bioxidului de carbon cu temperatura; activare cu glicină (concentrația = 40 g/l)

ale a bioxidului de carbon deasupra soluțiilor de carbonat—bicarbonat:

$$p_{1,e} = \frac{2H_1}{K_{c,1}} \cdot \frac{c_i\alpha_e^2}{1-\alpha_e} = \frac{2H_1}{K_{c,1}} \cdot \frac{(I_e-1)^2}{2-I_e} \qquad (24)$$

Dacă sînt luate în considerare, pe lîngă reacția (1), și reacțiile în care poate interveni glicina (9)—(12) rezultă după cîteva calcule de substituție:

$$c_{1,e} = \frac{K_{c,3} \cdot K_{c,5}}{K_{c,2} \cdot K_{c,4}^2} \cdot \frac{c_{3,e}^2}{c_{2,e}} \qquad (25)$$

și, prin urmare:

$$p_{1,e} = \frac{2H_1 \cdot K_{c,3} \cdot K_{c,5}}{K_{c,2} \cdot K_{c,4}^2} \cdot \frac{c_e\alpha_e^2}{1-\alpha_e} = \frac{2H_1 \cdot K_{c,3} \cdot K_{c,5}}{K_{c,2} \cdot K_{c,4}^2} \cdot \frac{c_e(I_e-1)^2}{2-I_e} \qquad (26)$$

Relația (26) evidențiază influența prezenței activatorului prin intermediul constantelor de echilibru al reacțiilor la care acesta participă.

Datele experimentale sînt prezentate grafic în figura 3, sub forma curbelor de echilibru, ca variație a presiunii parțiale a bioxidului de carbon în funcție de gradul de carbonatare I, la diferite temperaturi și pentru diferite concentrații de activator. Curbele de echilibru prezentate în figura 3, pentru cazul activării cu glicină, au o aliură foarte asemănătoare cu cele obținute în cazul activării cu trioxid de arsen, precum și cu cele prezentate în literatura de specialitate [6, 9].

În figura 4 s-au prezentat comparativ curbele de echilibru pentru cazurile activării cu glicină (40 g/l) și trioxid de arsen (90 g/l), la diferite temperaturi.

4. Concluzii

a. Din figura 4 se observă că pantele curbelor pentru cele două cazuri de activare sînt diferite, Astfel, pentru aceeași temperatură și la grade de carbonatare mai scăzute (1÷1,4), presiunea parțială a CO_2 este mai scăzută în cazul folosirii glicinei ca activator, cu aproximativ 3—5% față de cazul activării cu trioxid de arsen. La grade de carbonatare de peste 1,4, presiunea parțială a CO_2 este mai ridicată în cazul activării cu glicină cu 4—6%, față de activarea cu trioxid de arsen. Prin urmare, la începutul procesului de absorbție soluția de carbonat de potasiu activată cu glicină prezintă o disponibilitate de absorbție mai mare decît la activarea cu As_3O_3. Lucrurile se petrec invers la grade de carbonatare mai mari decît 1,4. Aceste diferențe, în ceea ce privește capacitatea de absorbție în cele două cazuri de activare, sînt totuși mici.

b. Presupunînd că formulele de tipul (24) și (26) reprezintă suficient de bine sistemul și avînd în vedere că constantele de echilibru chimic și cea de repartiție între faze depind de temperatură, s-a încercat corelarea presiunii parțiale a CO_2 cu temperatura. Dacă

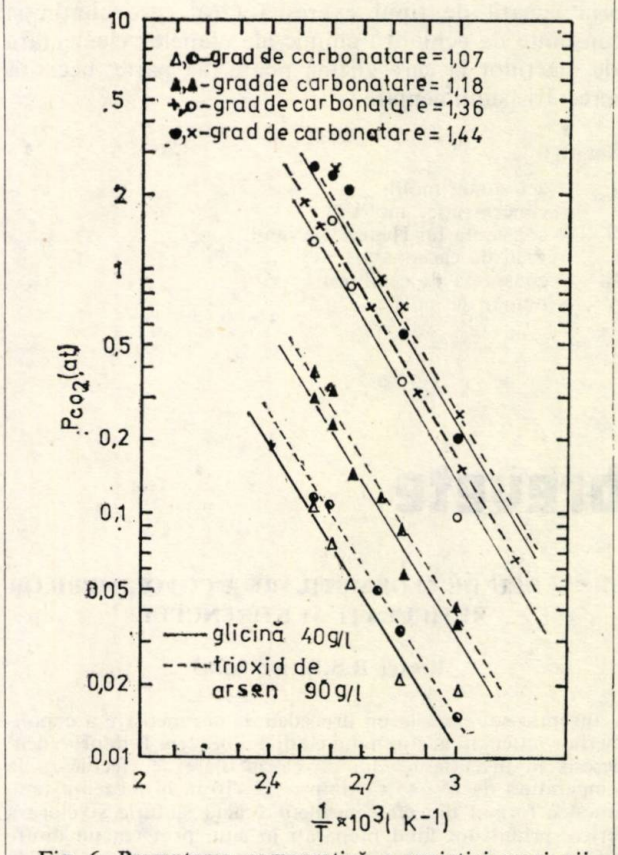


Fig. 6. Prezentarea comparativă a variației presiunii parțiale a CO_2 cu temperatura, pentru activarea cu trioxid de arsen și glicină.

se reprezintă în coordonate semilogaritmice, $\log p_{1,e} = f(1/T)$, punctele experimentale se așază destul de bine pe o dreaptă, așa cum se prezintă în figurile 5 și 6.

O asemenea dependență este folosită de Bocard și Mayland [10] la calculul valorilor presiunii parțiale a bioxidului de carbon, necesare proiectării cu suficientă exactitate a coloanei de absorbție.

c. Figura 5 ilustrează faptul că, la creșterea temperaturii, presiunea parțială de echilibru a CO_2 crește, la același grad de carbonatare a soluției absorbante, și, prin urmare, capacitatea maximă de absorbție scade odată cu creșterea temperaturii. În figura 6 se observă o ușoară creștere a presiunii parțiale a CO_2 pentru activarea cu trioxid de arsen, la același grad de carbonatare și la aceeași temperatură a soluției de carbonat (bicarbonat) de potasiu. Diferențele de presiune sînt și în acest caz mici, în concordanță cu datele din figura 4 și denotă ușoara creștere a capacității de absorbție a soluției de carbonat activată cu glicină, față de aceeași soluție activată cu As_2O_3.

d. Datele experimentale obținute arată că utilizarea glicinei ca activator nu modifică esențial valorile echilibrului gaz—lichid, în comparație cu cazul activării cu trioxid de arsen, deoarece, la grade de carbonatare mici, pînă la 1,4, glicina conduce, pentru aceeași temperatură, la valori ale presiunii parțiale a CO_2 mai mici. Ea aduce avantaje în procesul de desorbție a CO_2, unde condițiile de operare impun o concentrație remanentă a CO_2 în soluție cît mai mică.

e. Exprimarea cantitativă a condiției de echilibru prin ecuații de tipul expresiei (26), care conțin și constante de echilibru chimic ale etapelor elementare ale reacțiilor la care glicina poate lua parte, necesită cercetări suplimentare.

Notații

a — activitate, mol/l
c — concentrație, mol/l
H — constanta lui Henry, l.at/mol
I — grad de carbonatare
K — constantă de echilibru
N — număr de moli
P — presiune totală a fazei gazoase, at
p — presiune parțială, at
r — numărul total de reacții chimice din sistem
R — constanta generală a gazelor, l.atm/mol. K
S — numărul total de specii chimice din sistem
T — temperatură absolută, K
V — volum, l

Simboluri grecești

α — grad de carbonatare
γ — coeficient de fugacitate
Δ — variație a unei mărimi
ν — coeficient stoechiometric

Indici

0 — stare inițială
1 — componentul volatil (CO_2)
2 — carbonatul de potasiu
3 — bicarbonatul de potasiu
ac — autoclavă
a — activitate
b — butelie cu CO_2
c — concentrație molară
e — stare de echilibru
g — fază gazoasă
i — reacția *i* din sistem
j — componentul *j* al sistemului
l — faza lichidă
r — aer rezidual
W — apă

Bibliografie

1. SAVAGE D., W., ASTARITA, G. și JOSHI, S., Chem. Engng. Sci, 35, 1980, p. 1 513.
2. ASTARITA, G., SAVAGE, D. W. și LONGO, J. M., Chem. Engng.Sci., 36, nr. 3, 1981, p. 581.
3. DESHMUCK, R. D., MATHER, H. E., Chem. Engng., Sci., 36, nr. 3, 1981, p. 542.
4. MIHAIL, R. și MUNTEAN, O. „Reactoare chimice", 1, Ed. Didactică și Pedagogică, București, 1983, p. 32.
5. VÎLCU, R. „Termodinamica chimică", 1, Ed. Tehnică, București, 1975, p. 213.
6. TRASS, O. și WEILHAND, R. H., Can. J. of Chem. Eng., 49, 1971, p. 283.
7. McNeil. K. M. și DANCKWERTS, P. V., Trans. Inst. Chem. Engrs., 42, 1964, p. 394.
8. SRIER, A. L. și DANCKWERTS, P. V., I.E.C. Fundamentals, 8, 1969, p. 415.
9. BENSON, H. E., FIELD, J. H. și JIMENSON, R. M., Chem. Eng. Progr., 50, nr. 7, 1954, p. 356.
10. BOCARD, J. P. și MAYLAND, B. J., Hydrocarbon Processing & Petroleum Refiner, 41, nr. 4, 1962, p. 128.
11. DANCKWERTS, P. V. și SHARMA, M. M., Chem. Engs., oct., 1966, p. 244.

Intrat în redacție: 14.XI.1984

brevete

PROCEDEU DE CLORMETILARE A COPOLIMERILOR RETICULAȚI AI STIRENULUI

Brevet R.S.R. nr. 84283

Invenția se referă la un procedeu de clormetilare a copolimerilor reticulați ai stirenului cu divinilbenzen. Prin procedeul descris în invenție reacția de clormetilare se efectuează la temperatura de 25—45°C, timp de 3—10 h, în prezența unui amestec format din eter clormetilic, acid sulfuric și clorură ferică, primii doi fiind preparați in situ, prin reacția dintre acidul clorsulfonic și o soluție metanolică de formaldehidă cu un conținut de apă de 5—20%; raportul molar copolimer/formaldehidă este de 1/1,5—1,5, rapoartele molare CH_3OH/$/CH_2O$ și CH_3OH/HSO_3Cl fiind de 0,75—1,25, iar clorura ferică se introduce sub formă de soluție apoasă la un raport molar de copolimer/$FeCl_3$ cuprins între 1/0,015 și 1/0,075.

Prin aplicarea invenției se obțin următoarele avantaje:

— se evită producerea și utilizarea directă a eterului clormetilic, toxic și corosiv, care, produs în situ, nu necesită separare și manipulare;

— se folosește pentru clormetilare o instalație simplă;

— se utilizează materii prime ușor accesibile;

— se asigură un grad avansat de clormetilare;

— procedeul este economic și din punct de vedere energetic, reacția avînd loc la temperaturi reduse.

Dosar nr. 107092
Data înregistrării: 31.03.1982
Data publicării: 30.07.1984

Int. Cl[3]: CO8F8/18
Titular: Combinatul Chimic — « Victoria », Orașul Victoria

RADU Z. TUDOSE
LILIANA HOROBA
VALENTIN BĂLĂCEANU
MIHAELA BĂLĂCEANU
CRISTINA GRIGORAŞ
MIHAIL GROZA

Intensificarea transferului de masă în operaţia de rectificare

C.Z.: 66.012.24: 66.048.37

Lucrarea prezintă o metodă de intensificare a transferului de masă în operaţia de rectificare, prin modificarea proprietăţilor suprafeţei de contact solid — lichid a umpluturii, în urma tratamentului chimic al acesteia. Au fost separate prin rectificare două amestecuri de lichide organice (benzen-n-hexan şi benzen-tetraclorură de carbon) în coloane cu umplutură netratată şi tratată, iar rezultatele experimentale obţinute arată o creştere importantă a eficacităţii coloanei cu umplutură tratată, faţă de coloana cu umplutură netratată.

The paper presents a method of increasing the mass transfer in the rectification operation by modifying the properties of solid-liquid contact of the filling after its chemical treatment. By means of rectification two mixtures of organic liquids were separated (benzene-n hexane and benzene-carbon tetrachloride) in columns with untreated filling and treated filling and the experimental results obtained show an important increase of the efficiency of the column with treated filling as against the column with untreated filling.

В работе изложен метод интенсификации массопередачи при ректификации путем модификации свойств поверхности насадки химической обработкой. Были разделены ректификацией две смеси органических жидкостей (бензол-н-гексан и бензол-четыреххлористый углерод) в коленнах с несбработанной и обработанной насадкой. Полученные экспериментальные результаты показывают значительное увеличение эффективности колонны с обработанной насадкой по сравнению с колонной с необработанной насадкой.

Dintre factorii care influenţează funcţionarea normală a coloanelor cu umplutură, distribuţia uniformă a fazelor pe secţiunea coloanei şi umectarea uniformă a umpluturii de filmul de lichid au o importanţă deosebită. Distribuţia neuniformă a lichidului pe secţiunea coloanei cu umplutură şi acumularea la pereţi a lichidului, fenomene denumite în literatură „malnutriţia" lichidului, au o influenţă puternică asupra suprafeţei reale de transfer de masă şi, deci, asupra eficacităţii coloanelor cu umplutură, determinînd o scădere a acesteia cu aproximativ 40%.

O mărime ce caracterizează atît distribuţia lichidului pe secţiunea transversală a coloanei, cît şi suprafaţa umpluturii umectată uniform de filmul de lichid în curgere este unghiul de umectare. Acesta variază pe înălţimea coloanei datorită modificării tensiunii superficiale a lichidului cu temperatura şi compoziţia [1].

Condiţia ca lichidul să ude uniform suprafaţa solidă a corpurilor de umplere este satisfăcută dacă diferenţa dintre energia superficială a interfeţei solid — vapori şi a interfeţei solid—lichid este mai mare decît energia superficială a interfeţei lichid—vapori:

$$\gamma sv - \gamma sl > \gamma lv$$

şi este îndeplinită la prelucrarea amestecurilor de lichide organice cu tensiune superficială mică în coloane cu umplutură cu energie de suprafaţă mare.

Pentru a caracteriza umectarea umpluturii în coloanele cu umplutură, s-a introdus noţiunea de debit minim de umectare — debitul minim de lichid la care curgerea filmului se face fără rupere. Corelînd datele experimentale, obţinute la transferul de masă în coloane de rectificare cu umplutură, cu proprietăţile suprafeţei corpurilor de umplere, P o n t e r [1] a obţinut relaţia:

$$\left(\frac{\Gamma}{\mu}\right)_1 = 51{,}7 + 0{,}02(1 - \cos\theta^*)^{0{,}24}\left(\frac{\rho_l \gamma^*}{\mu_e^4 \cdot g}\right)^{0{,}42}$$

în care termenul liber ia în considerare debitul minim de udare la un unghi de umectare egal cu zero [1];

Γ este debitul masic periferic de lichid;

ρ_l — densitatea lichidului la temperatura de fierbere, g/cm³;

μ_l — viscozitatea lichidului la temperatura de fierbere, g/cm·s;

γ^* — tensiunea superficială a lichidului în fierbere la echilibru cu vaporii săi, dyn/cm;

Θ^* — unghiul de umectare a lichidului în fierbere, la echilibru cu vaporii săi, cu solidul, °.

Prof. dr. doc. ing. RADU Z. TUDOSE, ing. LILIANA HOROBA, ing. VALENTIN BĂLĂCEANU, ing. MIHAELA BĂLĂCEANU, ing. CRISTINA GRIGORAŞ, şi ing. MIHAIL GROZA, Institutul Politehnic-Iaşi, Facultatea de Tehnologie Chimică.

Creşterea eficacităţii coloanelor cu umplutură prin reducerea sau eliminarea efectelor distribuţiei neuniforme a lichidului pe secţiunea transversală a coloanei şi a incompletei umectări a umpluturii a constituit subiectul multor cercetări teoretice şi practice.

Procedeele mai des menţionate în literatură pentru crearea condiţiilor hidrodinamice favorabile transferului de masă în rectificare în coloanele cu umplutură au la bază:

— introducerea unei energii suplimentare în sistem sub formă de vibraţii, pulsaţii, ultrasunete;

— creşterea ariei suprafeţei de contact utilizînd geometrii noi, porozitate şi rugozitate artificială;

— modificarea proprietăţilor fizice ale interfeţelor de contact [2, 3].

Primele două procedee prezintă ca dezavantaje: un consum suplimentar de energie, surse de generare a vibraţiilor, pulsaţiilor, ultrasunetelor, solicitări mecanice suplimentare ale utilajului, preţ de cost ridicat pentru obţinerea unor umpluturi cu geometrii mai complicate.

Modificarea proprietăţilor fizice ale interfeţei solid—lichid realizată prin tratarea chimică a umpluturii, metodă aplicată în această lucrare, determină atît modificarea unghiului de umectare, cît şi a porozităţii suprafeţei corpurilor de umplere, ceea ce duce la o distribuţie uniformă a lichidului pe suprafaţa umpluturii.

Unghiul de contact este o mărime dinamică şi determinarea lui în timpul rectificării este dificilă. De obicei, se determină unghiul de umectare în condiţii-standard şi în prezenţa unui lichid de referinţă şi apoi se studiază influenţa lichidului de prelucrat asupra valorii determinate.

Pentru determinarea valorii unghiului de umectare sînt cunoscute mai multe metode, dintre care:

— metoda histerezisului [4] şi metoda meniscului [5], au fost folosite în această lucrare.

Metoda histerezisului se bazează pe teoria lui Young, care descrie unghiul de contact ca fiind rezultatul forţelor ce acţionează asupra picăturii de lichid:

$$\gamma_{sv} = \gamma_{s1} + \gamma_{e1} \cos \theta$$

Pentru un lichid pur şi o suprafaţă curată, plană, fără asperităţi, în aceleaşi condiţii de presiune, temperatură şi umiditate a mediului, se va obţine aceeaşi valoare a unghiului de contact la echilibru. În practică nu se pot realiza întotdeauna aceste condiţii, de aceea se măsoară unghiul de contact la creşterea şi descreşterea volumului picăturii, prin adăugarea şi retragerea unei cantităţi determinate de lichid. Proprietatea picăturii de lichid de a prezenta valori diferite ale unghiului de umectare la creşterea şi descreşterea volumului ei, numită „histerezis", se explică prin fenomene de adsorbţie şi interacţiuni de natură fizico-chimică specifice. Datele din literatură arată că valoarea medie a unghiurilor măsurate la creşterea şi descreşterea picăturii de lichid este o constantă şi sugerează că aceasta ar fi valoarea unghiului de contact teoretic care concordă bine cu valoarea unghiului de umectare la echilibru.

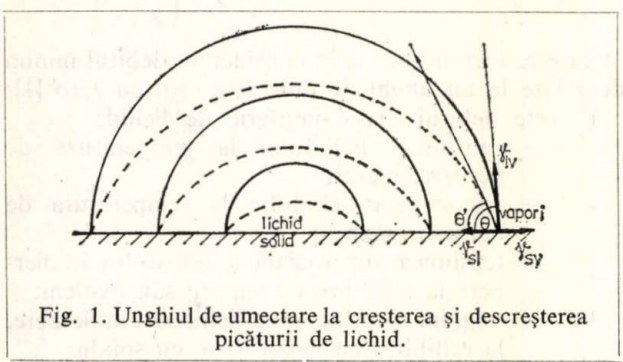


Fig. 1. Unghiul de umectare la creşterea şi descreşterea picăturii de lichid.

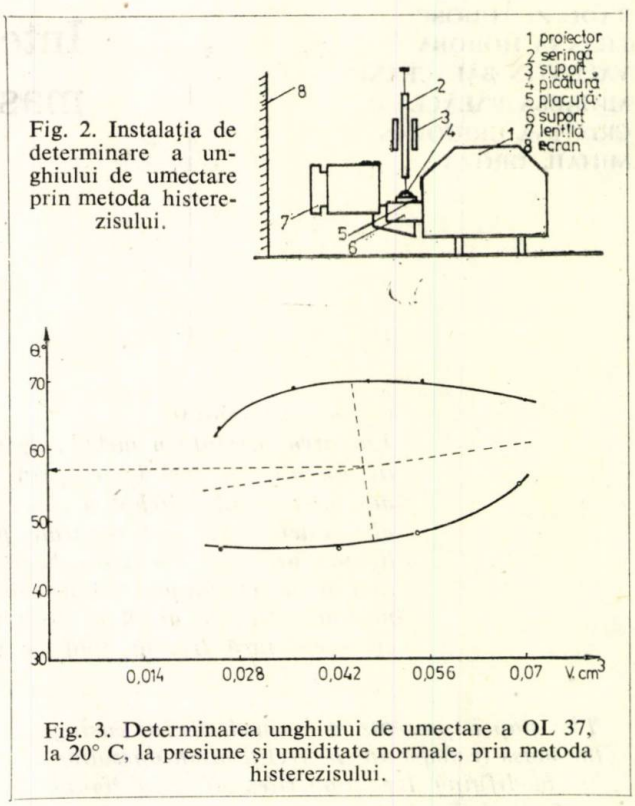


Fig. 2. Instalaţia de determinare a unghiului de umectare prin metoda histerezisului.

Fig. 3. Determinarea unghiului de umectare a OL 37, la 20° C, la presiune şi umiditate normale, prin metoda histerezisului.

Metoda meniscului se foloseşte pentru determinarea valorii orientative a unghiului de umectare şi utilizează pentru aceasta o plăcuţă plană parţial imersată în lichid, care este rotită în jurul axei orizontale pînă cînd meniscul este perfect plan la linia de separaţie a celor trei faze.

Partea experimentală

În lucrare se studiază obţinerea unei suprafeţe a corpurilor de umplere cu o energie cît mai mare, deci cu un unghi de umectare cît mai mic, prin tratarea chimică a umpluturii şi studierea influenţei tratamentului chimic al umpluturii asupra eficacităţii coloanelor de rectificare cu umplutură.

Valorile unghiului de umectare au fost determinate prin metoda histerezisului, folosind instalaţia din figura 2, la 20°C, presiune atmosferică şi umiditatea mediului ambiant. S-au folosit plăcuţe metalice cu dimensiunile de 50×20×1 mm şi, ca lichid de referinţă, apa distilată.

Pentru a studia influenţa tratamentului chimic asupra valorii unghiului de umectare, au fost utilizate diverse materiale de construcţie a umpluturii care au fost tratate cu diverşi reactivi chimici.

Oţelul OL-37 netratat are un unghi de umectare de 57,4° (fig. 3), iar după tratarea lui cu soluţii apoase ale unor amestecuri binare sau cuaternare de săruri anorganice valoarea unghiului de umectare scade pînă la 27°; în urma reacţiei, pe suprafaţa metalului se formează depuneri care au, însă, o stabilitate limitată în condiţiile termice şi chimice din timpul operaţiei de rectificare [6].

Prin tratarea OL-37 cu acizi minerali tari (acid clorhidric, acid sulfuric, acid azotic), într-o gamă largă de concentraţii, s-a obţinut o reducere a valorii unghiului de umectare pînă la 45°, în cazul tratării cu acid clorhidric concentrat, timp de 3 h. După astfel de tratamente, însă, oţelul devine susceptibil la coroziune [7].

Tratarea plăcuţelor de cupru cu acid clorhidric concentrat nu a determinat scăderea semnificativă a valorii unghiului de contact.

Rrezultate foarte bune s-au obţinut la tratarea aluminiului cu acid clorhidric. Aluminiul netratat la temperatura şi umiditatea mediului ambiant are un unghi de umectare de 42°. Prin tratarea aluminiului timp de 30 min şi, respectiv, 60 min cu acid clorhidric de diverse concentraţii, s-a obţinut valoarea minimă a unghiului de umectare pentru concentraţia de 0,035 g/ml şi, respectiv, 0,040 g/ml acidul clorhidric (fig. 4).

Urmărindu-se variaţia unghiului de umectare la tratarea aluminiului cu acid clorhidric cu concentraţia de 0,035 g/ml, pentru diverşi timpi de reacţie, s-a determinat timpul optim de tratament: 30 min (fig. 5).

La tratarea aluminiului cu acid clorhidric s-au folosit retarderi (alcool etilic, acetonă) pentru a se micşora viteza de reacţie şi a se obţine o porozitate uniformă a suprafeţei.

Pentru a se determina influenţa scăderii unghiului de umectare asupra eficacităţii coloanelor cu umplutură, aceasta a fost calculată pentru o coloană de rectificare cu umplutură netratată şi apoi pentru o coloană cu umplutură tratată. Instalaţia folosită în laborator este formată din:

— blazul coloanei prevăzut cu robinet pentru probe;

— coloană de rectificare din sticlă, cu diametrul

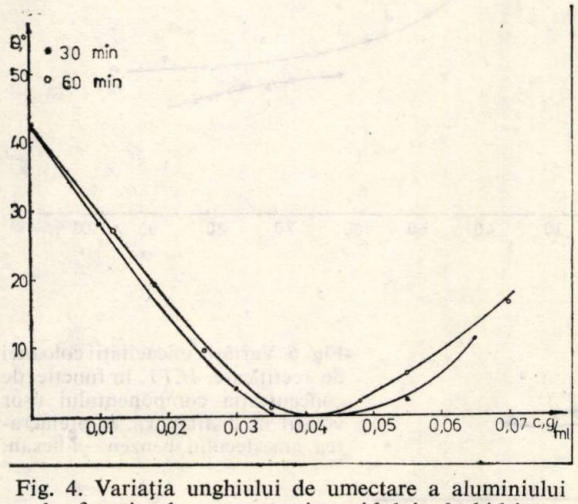


Fig. 4. Variaţia unghiului de umectare a aluminiului în funcţie de concentraţia acidului clorhidric.

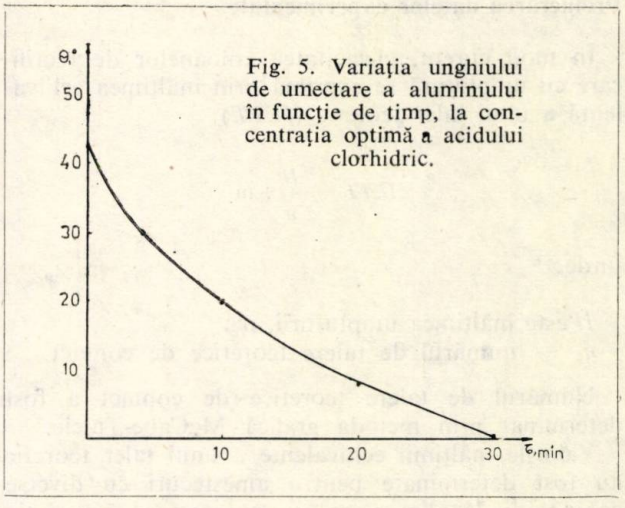


Fig. 5. Variaţia unghiului de umectare a aluminiului în funcţie de timp, la concentraţia optimă a acidului clorhidric.

de 37 mm şi înălţimea de 1300 mm, cu manta. Spaţiul dintre coloană şi manta este vidat, asigurînd o funcţionare în regim adiabatic a coloanei;

— dispozitiv de reglare a refluxului în coloană, prevăzut cu robinet pentru probele de la vîrful coloanei;

— condensator la vîrful coloanei;

— baie de nisip;

— instalaţie de încălzire.

Regimul staţionar a fost asigurat lucrînd cu reflux total în coloană [8].

Umplutura coloanei formată din inele Lessing, avînd caracteristicile din tabelul 1, a fost introdusă în vrac [8, 11].

Tabelul 1

CARACTERISTICILE UMPLUTURII

Umplutura	Dimensiuni, mm	Suprafaţa specifică, m^2/m^3	Fracţia de goluri, %	Număr de inele la $1 m^2$ umplutură
Inele Lessing	5,3×5,3×0,6	1 166	72,5	5 260 000

Umplutura a fost tratată cu acid clorhidric cu concentraţia de 0,035 g/ml, la 90°C, timp de 30 min, sub agitare puternică. După terminarea reacţiei, inelele au fost spălate cu apă distilată şi uscate. Inelele se păstrează în vase închise, deoarece s-a constatat că inelele păstrate în aceste condiţii sau în mediu de solvent inert au un unghi de umectare mai mic decît cele păstrate în vase deschise.

Ca amestecuri pentru rectificare s-au folosit amestecuri binare greu de separat: benzen — *n*-hexan şi benzen—tetraclorură de carbon.

Compoziţia distilatului şi a produsului din blaz a fost determinată prin metoda refractometrică utilizînd un refractometru Abbe. Pentru aceasta au fost trasate iniţial curbele de etalonare a amestecurilor $n_D^{30\,°C} - x_a$, unde $n_D^{30\,°C}$ este indicele de refracţie la 30°C a amestecului şi x_a — concentraţia componentului uşor volatil din amestec.

Prelucrarea datelor experimentale

În mod curent, eficacitatea coloanelor de rectificare cu umplutură se exprimă prin înălțimea echivalentă a unui taler teoretic (*IETT*):

$$IETT = \frac{H}{n}, \text{ m}$$

unde:

H este înălțimea umpluturii, m;
n — numărul de talere teoretice de contact.

Numărul de talere teoretice de contact a fost determinat prin metoda grafică McCabe-Thiele.

Valorile înălțimii echivalente a unui taler teoretic au fost determinate pentru amestecuri cu diverse compoziții de alimentare și s-a trasat apoi variația *IETT* în funcție de concentrația componentului ușor volatil în distilat, x_D.

Din figurile 6 și 7 se observă că valoarea *IETT* scade cu creșterea concentrației componentului ușor volatil în distilat, dar în același timp se constată o scădere a *IETT* obținută în coloana cu umplutură tratată, față de valoarea corespunzătoare obținută pentru coloana cu umplutură netratată, pentru ambele amestecuri studiate.

Folosind testul t al lui Student autorii și-au propus să stabilească dacă aceste diferențe sînt întîmplătoare sau sînt determinate de tratamentul chimic aplicat umpluturii [9, 10].

Pentru amestecul benzen-*n*-hexan, folosind datele din tabelul 3, s-a calculat:

$$t_c = \frac{\overline{d}}{s_d}\sqrt{n} = \frac{2{,}7194}{0{,}9226}\sqrt{8} = 8{,}3365$$

Din tabelele cu repartiția t pentru un prag de semnificație $\alpha = 0{,}05$ și $n - 1 = 7$ grade de libertate, $t_{0{,}05;\,7} = 2{,}365$ [9].

Deoarece $t_c > t_{0{,}05;\,7}$ este valabilă ipoteza că tratamentul chimic aplicat umpluturii influențează semnificativ valoarea *IETT*.

Tabelul 2

TESTAREA PROBELOR CU PERECHI DE VALORI BENZEN-*n*-HEXAN

Nr. crt.	x_D, %mol	$IETT_n$ m	$IETT_t$, m	$d = (IETT_n - IETT_t)\,10^3$	d^2
1	88,5	0,03042	0,02670	3,72	13,838
2	89,2	0,02891	0,02480	4,11	16,892
3	90,0	0,02660	0,02440	2,20	4,840
4	90,4	0,02590	0,02360	2,30	5,290
5	90,5	0,02577	0,02280	2,97	8,821
6	92,0	0,02383	0,02070	3,13	9,797
7	93,4	0,02140	0,01950	1,90	3,61
8	93,7	0,02090	0,019475	1,425	2,031
				21,755	65,1189

Aplicînd testul amestecului benzen—tetraclorură de carbon, s-a obținut: $t_c = \frac{1{,}281}{0{,}467}\sqrt{8} = 7{,}758$ și, deci, și în acest caz, $t_c > t_{0{,}05;\,7}$, ceea ce arată că eficacitatea coloanei cu umplutură este influențată semnificativ de tratamentul chimic.

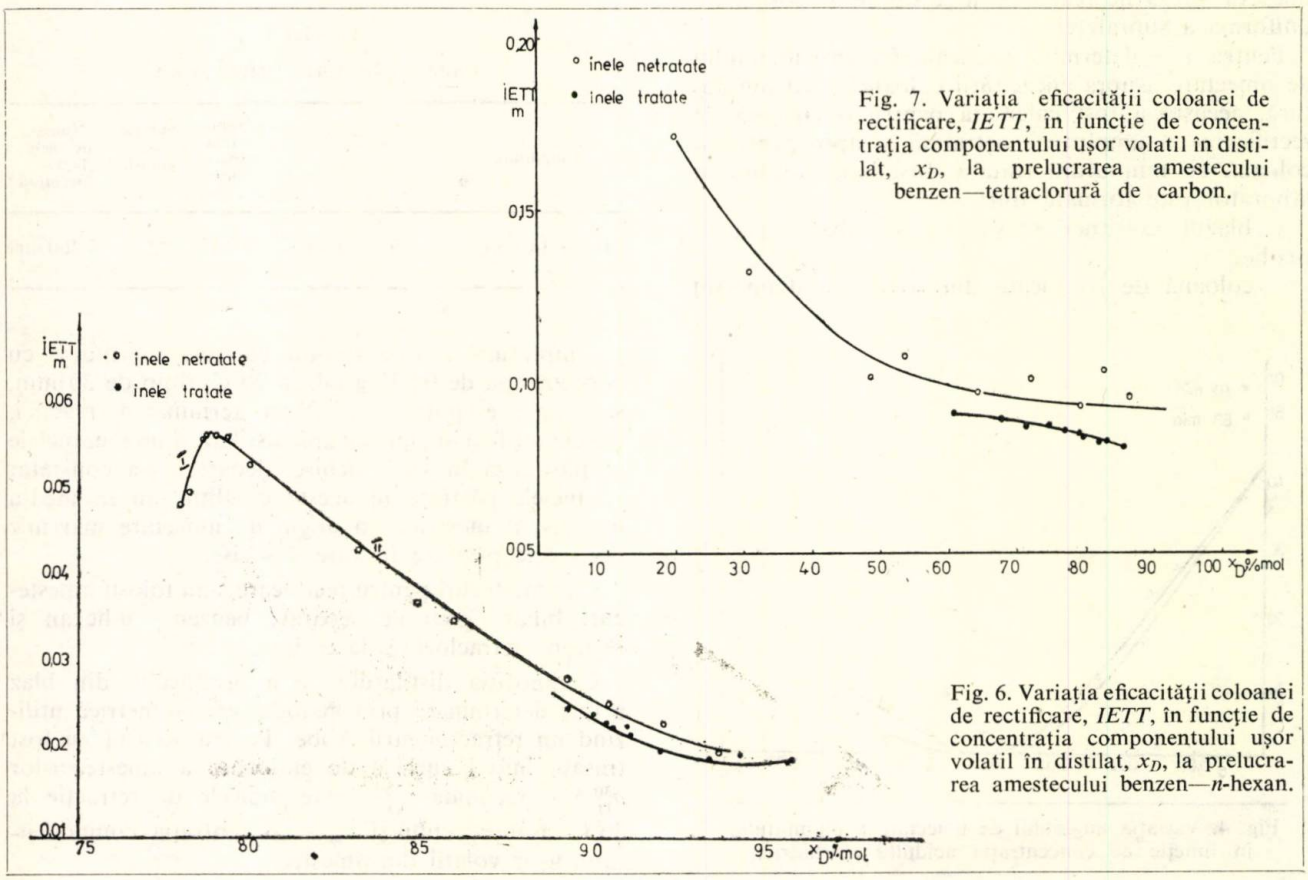


Fig. 7. Variația eficacității coloanei de rectificare, *IETT*, în funcție de concentrația componentului ușor volatil în distilat, x_D, la prelucrarea amestecului benzen—tetraclorură de carbon.

Fig. 6. Variația eficacității coloanei de rectificare, *IETT*, în funcție de concentrația componentului ușor volatil în distilat, x_D, la prelucrarea amestecului benzen—*n*-hexan.

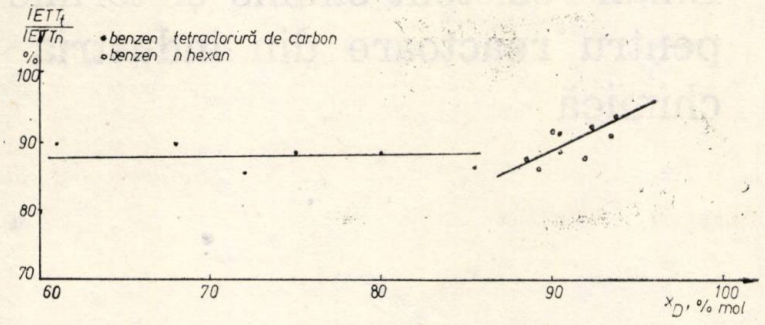


Fig. 8. Variația creșterii eficacității coloanei de rectificare cu umplutură tratată, față de coloana cu umplutură netratată, $\frac{IETT_t}{IETT_n}$, în funcție de concentrația componentului ușor volatli în distilat.

Tabelul 3

TESTAREA PROBELOR CU PERECHI DE VALORI BENZEN – TETRACLORURĂ DE CARBON

Nr. crt.	x_D, %mol	$IETT_n$, m	$IETT_t$, m	d = ($IETT_n$ — — $IETT_t$) 10^2	d^2
1	61,0	0,10057	0,0905	1,007	1,014
2	64,8	0,09670	0,0895	0,720	0,518
3	68,0	0,0986	0,0886	1,000	1,000
4	72,0	0,1010	0,0868	1,419	2,014
5	75,0	0,0979	0,0869	1,100	1,210
6	80,0	0,0948	0,0838	1,100	1,210
7	83,0	0,1038	0,0823	2,150	3,623
8	85,5	0,0980	0,0805	1,750	3,063
				10,246	14,632

Pentru curbele din figurile 6 și 7 s-au propus ecuații de forma:

$$IETT = kx_D^n$$

Aplicînd metoda regresiei, s-au obținut următoarele ecuații:

— pentru amestecul benzen-*n*-hexan prelucrat în coloană cu umplutură netratată:

$$IETT_I = 8{,}3047 \cdot 10^{-32} x_D^{16{,}7869}, \qquad \text{cu } r = 0{,}98$$

(coeficient de corelație), pentru prima porțiune a curbei,
și pentru a doua porțiune:

$$IETT_{II} = 7{,}2883 \cdot 10^{11} \cdot x_D^{-5{,}8503} \qquad \text{cu } r = -0{,}998$$

iar pentru același amestec prelucrat în coloană cu umplutură tratată:

$$IETT = 3{,}5589 \cdot 10^8 \cdot x_D^{-4{,}1819} \qquad \text{cu } r = -0{,}9468;$$

— pentru amestecul benzen—tetraclorură de carbon și coloană cu umplutură netratată:

$$IETT = 47{,}4367 \cdot x_D^{-0{,}3673} \qquad \text{cu } r = -0{,}9343$$

iar pentru același amestec și coloană cu umplutură tratată:

$$IETT = 35{,}767 \cdot x_D^{-0{,}3313} \qquad \text{cu } r = -0{,}959.$$

În figura 8 s-a trasat creșterea eficacității coloanei, exprimată prin raportul $\frac{IETT_t}{IETT_n}$ între înălțimea echivalentă a talerului teoretic în coloana cu umplutură tratată și înălțimea echivalentă a talerului teoretic în coloana cu umplutură netratată, în funcție de concentrația componentului ușor volatil în distilat, x_D. Se observă că pentru ambele amestecuri studiate eficacitatea coloanei cu umplutură tratată crește față de eficacitatea coloanei cu umplutură netratată cu 80—90%. Pantele diferite ale dreptelor sînt determinate de proprietățile fizice diferite ale celor două amestecuri legate de diferențele dintre temperaturile de fierbere ale componenților.

Concluzii

Din datele experimentale obținute la prelucrarea a două amestecuri de lichide organice prin rectificare în coloane cu umplutură netratată și tratată chimic se observă:

— s-a realizat separarea componenților cu volatilități apropiate;

— înălțimea echivalentă a unui taler teoretic scade cu creșterea concentrației componentului ușor volatil în distilat;

— tratamentul chimic aplicat umpluturii determină o creștere importantă a eficacității coloanei cu umplutură, datorită scăderii valorii unghiului de umectare;

— obținerea umpluturii tratate se realizează ușor și nu necesită investiții mari.

Bibliografie

1. PONTER, A. B., DAVIES, G. A., BEATON, W. și ROSS, T. K., Trans. Inst. Chem. Engrs., **45**, 1967, p. T345.
2. FLOAREA, O. și JINESCU, G., Procedee intensive în operațiile unitare de transfer, Ed. Tehnică, București, 1975.
3. BRATU, E. „Operații și utilaje în industria chimică", **2**, Ed. Tehnică, București, 1970.
4. PIRIE, BRIAN J. S. și GREGORY, DAVID W., J. Chem. Educ., **50**, nr. 10, 1973, p. 672.
5. SCHMITZ, J. V. „Testing of Polymers", **2**, Ed. Interscience Publishers New York, 1966, p. 135.
6. FRIDKIS, Z. I., STEPANOV, V. V. și YAROTSKII, G. I., Prom. Obraztsy, Tovarnye Znaki, **50**, nr. 53, 1973, p. 31.
7. NEGREEV, V. F., MAMEDOV, I. A. și ABDOULAEV, G. M., Trans. Inst. Khim. Akad. Nauk Azerb. URSS, **20**, 1964, p. 51.
8. DUTKAI, E. P. „Coloane cu umplutură în tehnologia chimică", Ed. Tehnică, București, 1977.
9. GLUCK, A. „Metode matematice în industria chimică", Ed. Tehnică, București, 1971.
10. CRAIU, V. „Verificarea ipotezelor statistice", Ed. Tehnică, București, 1972.
11. * * * Brevet R.S.R., nr. 81996, 1983.

Intrat în redacție: 1.III.1984

MARIA ZAHARESCU
GEORGETA JITIANU
EVA BĂRBULESCU
MELANIA PĂSCUȚ
GHEORGHE MAICAN
EUGEN DAN

Email rezistent chimic și termic — pentru reactoare din industria chimică

C.Z.: 666.023.23: 666.293

Se discută criteriile fizico-chimice care au stat la baza elaborării unor emailuri rezistente chimic și termic. S-a stabilit o corelație empirică între stabilitățile chimice ale fritelor și cele ale emailurilor corespunzătoare. Proprietățile emailurilor experimentale au fost testate atît în conformitate cu metodele standardizate, cît și în condiții industriale. S-a realizat un email vitrocristalin cu caracteristici tehnologice și de material îmbunătățite.

The physical and chemical criteria underlying the synthesis of thermally and chemically resistant enamels are discussed. An empirical correlation between the chemical stability of frits and that of the corresponding enamels was established. The properties of the mentioned enamels have been tested both by standard methods and by studying their behaviour during the enameling process. A vitreous-crystalline enamel with improved material and technological properties has been selected.

Обсуждаются физико-химические критерии, лежавшие в основе разработки химически и термически устойчивых эмалей. Установлено эмпирическое соотношение между химическими устойчивостями фрит и соответствующих эмалей. Свойства испытанных эмалей были проверены как согласно стандартным методам, так и в промышленных условиях. Была разработана стеклокристаллическая эмаль с улучшенными технологическими и собственными свойствами.

Dezvoltarea industriei chimice și elaborarea de noi procese tehnologice au condus nu numai la creșterea cantitativă a fabricației de utilaj chimic, ci și la găsirea unor noi materiale adecvate exigențelor sporite. Numeroase procedee chimice utilizează la ora actuală produse foarte corosive, la temperaturi și presiuni ridicate. Utilajele confecționate din metale și aliaje neferoase, oțeluri speciale sau din materiale plastice nu corespund întotdeauna prescripțiilor tehnologice impuse de industria chimică. În tot mai multe cazuri, exigențele procedeelor tehnologice pot fi satisfăcute numai de aparatură confecționată din oțel acoperit cu email.

Produsele emailate combină avantajele aparaturii metalice (robustețe mecanică și termică) cu cele ale sticlei (rezistență mărită la coroziune, suprafață dură și netedă, care poate fi ușor curățată), determinînd și o anumită atenuare a fragilității sticlei, ceea ce permite utilizarea acestora în diferite domenii: industria chimică de bază, industria farmaceutică, industria elastomerilor de sinteză, industria alimentară etc. În prezent, la Întreprinderea de Utilaj Chimic — Făgăraș se fabrică emailuri vitroase cu rezistențe chimice corespunzătoare pentru medii acide sau alcaline [1].

Dr. chim. MARIA ZAHARESCU, chim. GEORGETA JITIANU, dr. fiz. EVA BĂRBULESCU, ICECHIM-București. Centrul de Chimie Fizică.
Ing. MELANIA PĂSCUȚ, Centrul de Cercetări pentru Protecție Anticorozivă Lacuri și Vopsele — București.
Ing. GHEORGHE MAICAN și ing. DAN EUGEN, Întreprinderea de Utilaj Chimic — Făgăraș.

Analiza exploatării în industria chimică a utilajului emailat a arătat că, în urma coroziunii chimice a emailului, ies din uz doar circa 2% din produse, cauza degradării constituind-o caracteristicile termice și mecanice nesatisfăcătoare ale emailului [2]. Astfel, datele statistice arată că 40—50% din degradările instalațiilor se datoresc șocurilor termice și 25—30% — abraziunii și șocurilor mecanice.

Scopul cercetării efectuate a constat în realizarea de emailuri chimice cu rezistențe termice ridicate, în vederea măririi duratei și siguranței în funcționare a utilajelor emailate.

I. Criterii pentru elaborarea compozițiilor emailurilor rezistente chimic și termic

După cum este cunoscut, orice utilaj chimic emailat este constituit dintr-un ansamblu format din obiectul metalic, emailul grund — care asigură trecerea de la metal la acoperirea vitroasă prin aderența pe metalul-suport — și emailul de acoperire, cu rol de protecție anticorosivă.

Elaborarea unor rețete de emailuri chimice reprezintă o problemă deosebit de dificilă, datorită necesității de a îmbina o serie de caracteristici intrinseci ale materialului: rezistență chimică, termică și mecanică —, cu caracteristici de compatibilitate cu emailul grund și metalul-suport: coeficient de dilatare, temperatură de ardere și tensiune superficială convenabile.

O parte din emailurile moderne pentru industria chimică sînt constituite din materiale vitrocristaline, care combină avantajele protecției anticorosive obținute prin utilizarea emailurilor clasice vitroase cu îmbunătățirea comportării la șoc termic, determinată de prezența anumitor faze cristaline.

În aceste condiții, studiile s-au desfășurat pe două direcții principale:

1) găsirea unor compoziții de emailuri potențial cristalizabile, cu rezistență chimică convenabilă atît față de acizi, cît și față de alcalii, în prezența unor proprietăți tehnologice corespunzătoare;

2) determinarea unei rezistențe termice crescute, prin utilizarea în amestecul de moară a unor adaosuri precristalizate.

Emailurile elaborate sînt constituite din sticle silicatice policomponente, cu 7—12 componenți. La alegerea compozițiilor s-a avut în vedere plasarea într-un sistem de componenți oxidici, care să asigure stabilități chimice ridicate într-un interval cît mai larg de *p*H.

Rețetele emailurilor antiacide tradiționale conțin, de obicei, Al_2O_3 și TiO_2 [3], pe lîngă un conținut ridicat de SiO_2 [4, 5].

Se știe că prezența Al_2O_3 în compoziția sticlelor silicatice îmbunătățește rezistența chimică a acestora față de atacul soluțiilor apoase [6, 7]. Efectul se datorește formării de grupări AlO_4 legate prin oxigeni puntați de tetraedrele de SiO_4, cationii oxizilor metalelor alcaline și alcalino-pămîntoase care au donat oxigenii necesari fiind menținuți în imediata vecinătate a grupărilor AlO_4, pentru asigurarea electroneutralității locale. Astfel, acești cationi vor fi mai puțin liberi decît în absența Al_2O_3. Din diagrama de stabilitate a Al_2O_3 în soluții apoase [8], rezultă că, pentru domeniul de $pH = 3{,}3-10{,}7$, $Al(OH)_3$ este predominant și formează un strat pasiv, protector; pentru $pH < 3{,}3$, Al_2O_3 se dizolvă ionii de Al^{3+} intrînd în soluție, iar pentru $pH > 10{,}7$ se formează ionii de aluminat AlO_2^-. Pe de altă parte, Al_2O_3 acționează asupra separării de microfaze vitroase din sticle, prin modificarea energiilor libere ale fazelor existente.

Dioxidul de titan este termodinamic stabil în soluții apoase în tot domeniul de *p*H, încît adaosul de TiO_2 mărește durabilitatea chimică a sticlelor omogene; efectele contrarii se datoresc separării de microfaze vitroase sau cristalizării induse de prezența TiO_2, fiind cunoscut rolul de nucleator al acestuia [9].

Necesitatea de a elabora emailuri rezistente chimic atît față de acizi, cît și față de alcalii a impus introducerea ZrO_2 în rețetele de compoziții. Se știe că ZrO_2, chiar în concentrații mici, duce la creșterea stabilității chimice a sticlelor [10]. Stabilitatea deosebită la alcalii a sticlelor ce conțin ZrO_2 se datorește în principal, tăriei legăturii Si—O—Zr.

Cook și Paul [7] arată că, deși hidratarea ZrO_2 ar fi favorizată energetic, speciile ionice ZrO^{2+}, Zr^{4+} și $HZrO^{3-}$ pot apărea numai sub $pH = 0$ și peste $pH = 17$. De aceea, se consideră că, în domeniile de *p*H obișnuite, suprafețele de sticlă conținînd ZrO_2 sînt stabile și, mai mult, prezența acestuia determină bariere ridicate de activare pentru difuziunea altor specii ionice prin sticlă.

Rezistența la șoc termic a sticlelor este invers proporțională cu coeficientul de dilatare liniară [5]; deci, cu cît acesta va fi mai scăzut, cu atît emailul va fi mai rezistent termic. Pe de altă parte, coeficientul de dilatare al emailului de acoperire nu poate fi prea mic, datorită necesității acordului dilatometric cu grundul și metalul partener. Micșorarea coeficientului de dilatare este posibilă prin mărirea procentului de oxizi refractari ZrO_2, Al_2O_3, SiO_2, caracterizați prin coeficienți de dilatare negativi sau foarte mici și care, după cum s-a arătat, conferă și stabilitatea chimică ridicată. Aceștia prezintă, însă, dezavantajul că măresc temperaturile de elaborare a fritei și de ardere a emailului pe vas, fiind necesară o echilibrare judicioasă a tuturor componenților.

Pe baza acestor considerente, s-au elaborat rețete de emailuri făcînd parte din sistemul oxidic de bază: $R_2O-Al_2O_3-TiO_2-ZrO_2-SiO_2$, unde *R* desemnează metale alcaline.

Coeficienții de dilatare ai fritelor au fost antecalculați pe baza formulei aditive a lui Appen [11], optimizîndu-se astfel compozițiile încît coeficientul de dilatare termică de volum (CDT) să fie cuprins între 270 și $310 \cdot 10^{-7}$ grd^{-1}.

II. Partea experimentală

Experimentările s-au desfășurat în următoarele etape: laborator, micropilot, experimentări industriale

1. *Experimentări în fază de laborator*

Sticlele pentru emailuri au fost elaborate în fază de laborator pornind de la amestecul de materii prime sub formă de oxizi și carbonați, omogenizat în moară planetară și topit în creuzete de alumină sinterizată, în cuptor electric cu silite, la temperaturi cuprinse între 1 300 și 1 350°C. Din topitură s-au turnat plăci pentru determinarea stabilității față de alcalii, baghete pentru determinări dilatometrice și frită.

Determinarea rezistenței chimice față de acizi, conform metodei indicate de Andrews [5], s-a efectuat prin măsurarea pierderii de masă a granulelor de sticlă cu diametrul de 0,84—0,60 mm, la fierbere în HCl 20,4%, timp de 5 h.

Determinarea rezistenței chimice față de alcalii s-a efectuat conform STAS 598/2—1971, prin măsurarea pierderii de masă a unor plăcuțe de sticlă în urma fierberii timp de 3 h în amestec 1:1 de soluții de Na_2CO_3 + NaOH, ambele 1 N.

Determinarea coeficienților de dilatare termică s-a efectuat cu un dilatometru Leitz, pe baghete din sticlă, trase direct din topitură.

Temperaturile de ardere din procesul de aplicare a emailului au fost estimate prin intermediul temperaturilor de semibilă, cu ajutorul microscopului de temperatură înaltă tip MHO-2, Carl Zeiss Jena.

Întrucît frita nu se utilizează ca atare pentru emailarea metalelor, ci suferă o măcinare cu adaosuri de moară, care modifică în anumite limite compoziția chimică și, deci, proprietățile acesteia, s-a studiat posibilitatea găsirii unor valori-limită ale stabilităților chimice ale sticlelor, pe baza cărora să se facă o selecție prealabilă a compozițiilor înainte de experimentarea emailurilor în faza de micropilot.

În acest sens, în primă etapă s-a stabilit o corelaţie între stabilităţile chimice ale fritelor şi cele ale emailurilor corespunzătoare din producţia curentă.

Din reprezentarea grafică (fig. 1) a celor două seturi de valori, se constată o dependenţă liniară între comportarea la coroziune a fritelor şi cea a emailurilor corespunzătoare atît în mediu acid, cît şi în mediu alcalin.

S-au stabilit astfel valorile-limită ale pierderilor în greutate ale fritelor:

— pierdere de masă la fierberea în HCl, pînă la 2 mg/g (corespunzătoare fritei F 2312 — Făgăraş);

— pierdere de masă la atac alcalin, sub 75 mg/dm², conform clasei I de stabilitate (corespunzătoare fritelor C 2316 şi C 200 — Făgăraş).

Proprietăţile sticlelor elaborate în fază de laborator şi selectate în vederea continuării cercetărilor în fază de micropilot sînt prezentate în tabelul 1.

Stabilitatea chimică faţă de alcalii a acestor sticle arată o strînsă dependenţă de concentraţia de ZrO_2 din compoziţia sticlei (fig. 2), confirmînd astfel datele din literatură, prezentate, referitoare la rolul ZrO_2 în ranforsarea reţelei silicatice.

2. Experimentări în fază de micropilot

Elaborarea emailurilor s-a efectuat în staţia micropilot a Centrului de Cercetări pentru Protecţie Anti-

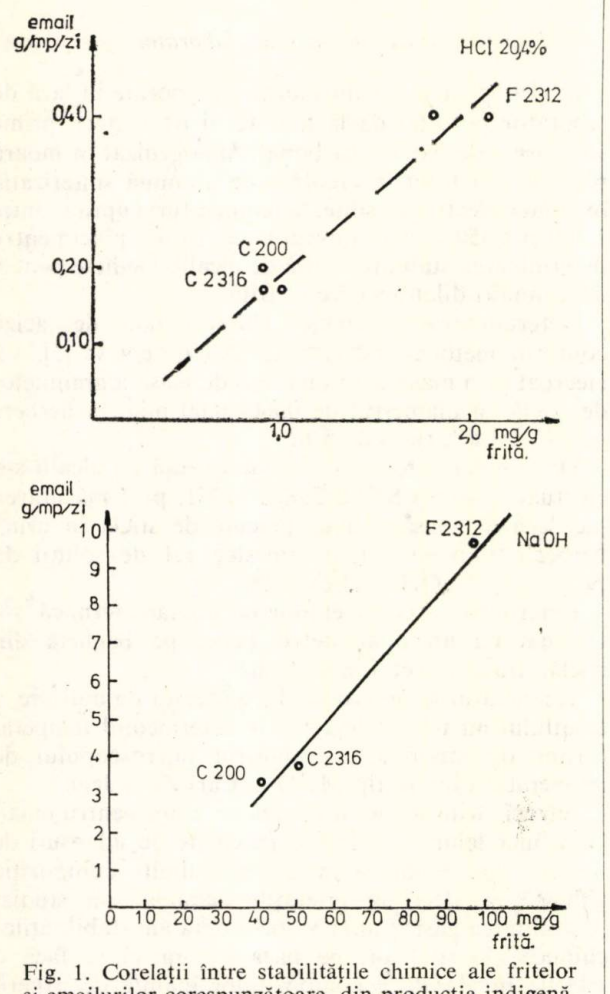


Fig. 1. Corelaţii între stabilităţile chimice ale fritelor şi emailurilor corespunzătoare, din producţia indigenă.

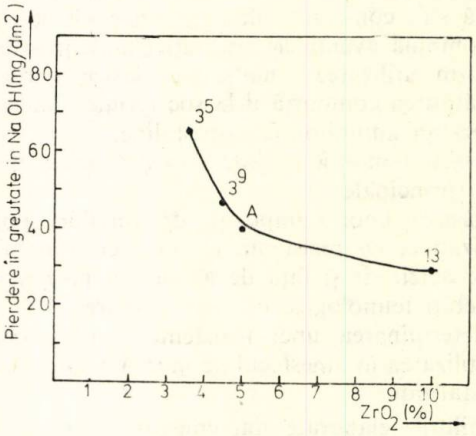


Fig. 2. Dependenţa stabilităţii chimice faţă de alcalii a compoziţiilor de emailuri, în funcţie de concentraţia de ZrO_2.

Tabelul 1

PROPRIETĂŢILE STICLELOR ELABORATE ÎN FAZĂ DE LABORATOR ŞI EXPERIMENTATE ÎN FAZĂ MICROPILOT

Denumire sticlă	CDT, 10^{-7}/°C	Pierderea în HCl 20,40%, mg/g	Pierderea în NaOH + Na_2CO_3, mg/dm²	Temperatură semibilă, °C
A	278	1,2	41	840
3^5	279	1,1	50	880
3^9	279	1,5	47	860
3^{10}	270	2,0	42	870
3^{11}	276	2,1	31	820
3^{12}	293	1,7	—	740
13	289	—	33	870
20	293	—	37	820

corozivă, Lacuri şi Vopseluri — Făgăraş, urmînd întocmai fluxul tehnologic existent: dozare, omogenizare mecanică uscată, topire în cuptor rotativ la temperaturi de 1 300—1 350°C, timp de 3—3,5 h şi fritare în apă. În vederea aplicării, frita a fost măcinată umed în mori cu bile, conform reţetei uzuale, pînă la atingerea fineţei de 0,8—1°B.

Cu barbotina astfel obţinută s-au emailat discuri-standard grunduite, prin şprituire cu pistol cu aer comprimat la 2 atm. După uscare, discurile au fost arse în cuptor electric, la temperaturi cuprinse între 840 şi 890°C.

Caracteristicile emailurilor au fost determinate conform STAS 10207.

Experimentările în fază de micropilot au relevat faptul că emailurile elaborate prezintă rezistenţe foarte ridicate la şoc termic şi coroziune alcalină, în prezenţa unor stabilităţi chimice convenabile faţă de acizi (tabelul 2).

Din punct de vedere tehnologic, toate emailurile experimentale conţinînd o singură frită au prezentat tendinţe mai mult sau mai puţin accentuate de a se strînge la ardere, precum şi sensibilitate la tensiuni.

În scopul optimizării proprietăţilor tehnologice şi de material, cercetările au fost orientate către elaborarea unor emailuri chimice constituite din amestecuri de frite şi adaosuri de moară cu proprietăţi comple-

Tabelul 2

CARACTERISTICILE FIZICO-CHIMICE ALE EMAILURILOR REALIZATE ÎN FAZĂ MICROPILOT

Denumire email	Stabilitate chimică, g/m², zi			Şoc termic, °C	Şoc mecanic, N	CDT, 10^{-7}/°C	Temperatură de ardere, °C
	HCl soluţie	HCl vapori	NaOH				
A	1,4	8,5	3,3	240	13,7	267	890
3[5]	1,7	7,9	3,6	220	13,7	267	860
3[9]	1,8	6,3	7,2	220	13,7	265	870
3[10]	—	—	—	—	—	260	870
3[11]	0,9	4,9	7,5	230	13,7	271	860
3[12]	0,8	7,6	8,5	—	13,7	280	860
13	0,3	2,5	2,4	250	13,7	252	860

mentare. Astfel, s-a experimentat un amestec format din două părţi frită A, care a conferit amestecului calităţile sale de rezistenţă faţă de alcalii şi şoc termic şi o parte frită F 2312, care a acţionat în sensul îmbunătăţirii caracteristicilor tehnologice (scăderea temperaturii de ardere şi a tensiunii superficiale), al creşterii coeficientului de dilatare şi a stabilităţii faţă de acizi. În scopul măririi şi mai mult a rezistenţei la şoc termic, s-a introdus sub formă de adaos de moară un material precristalizat (desemnat prin C).

Emailul experimental microcristalin A_2FC astfel realizat a prezentat foarte bune proprietăţi tehnologice şi de material. În tabelul 3 sînt indicaţi, comparativ, parametrii emailului experimental A_2FC şi ai emailului F 2312, utilizat în mod curent pentru emailarea reactoarelor chimice.

Tabelul 3

CARACTERISTICILE FIZICO-CHIMICE ALE EMAILULUI EXPERIMENTAL A_2FC, COMPARATIV CU EMAILUL F 2312

Denumire email	Stabilitate chimică, g/m² zi		Rezistenţă la şoc termic, °C	Temperatură de ardere, °C
	HCl (20,4%)	NaOH (1N)		
A_2FC	0,08	7,6	230	860
F 2312	0,44	9,0	150	820

3. *Experimentări industriale*

Emailul experimental A_2FC a fost aplicat în condiţii industriale la I.U.C. — Făgăraş, pe fluxul tehnologic existent. Pentru obţinerea unui strat continuu şi a unei grosimi corespunzătoare de material, procesul industrial constă în aplicarea şi arderea succesivă a mai multor straturi. S-au emailat repere cu geometrii diferite, constituind părţile componente ale unor schimbătoare de căldură şi vase de reacţie.

Emailul A_2FC s-a dovedit compatibil cu metalul AH 21 şi grundul G 1500, care se folosesc la I.U.C. — Făgăraş în procesul de emailare.

Verificarea continuităţii stratului pe reperele emailate s-a efectuat la o tensiune de străpungere de 40 000 V.

Experimentările industriale au relevat faptul că, în cazul folosirii acestui email, se reduce numărul de cicluri aplicare — ardere, ceea ce reprezintă o economie corespunzătoare de materii prime, manoperă şi energie.

III. Concluzii

— S-au elaborat compoziţii de sticle cu rezistenţe mari, atît faţă de alcalii, cît şi faţă de acizi, în scopul realizării de emailuri chimice; sticlele se încadrează în sistemul oxidic de bază $R_2O-Al_2O_3-TiO_2-ZrO_2-SiO_2$ (R = metal alcalin).

— Din aceste sticle s-au realizat emailuri chimice vitrocristaline, constituite din una sau mai multe frite şi cu adaosuri de moară, care prezintă stabilităţi termice remarcabile ($\Delta T = 230-250°C$), în prezenţa unor rezistenţe ridicate faţă de alcalii şi acizi.

— Dintre emailurile realizate industrial, s-a aplicat emailul A_2FC (constituit din amestec de frite şi adaos de moară precristalizat), cu proprietăţi tehnologice şi caracteristici de material îmbunătăţite.

— În cazul folosirii emailului A_2FC, se reduce numărul de straturi de email necesare, ceea ce conduce la o economie corespunzătoare de materii prime şi energie.

Bibliografie

1. * * * Catalog I.U.C. — Făgăraş ,,Conducte şi piese din oţel emailat".
2. UŞAKOV, D. F., Steklo i keramika, nr. 8, 1971, p. 25.
3. VARGHIN, V. V., Steklo i keramika, nr. 8, 1962, p. 35.
4. PETZOLD, A., ,,Email", VEB Verlag Technik, Berlin 1955.
5. ANDREWS, A., ,,Porcelain Enamels", Garrard Press, Illinois, 1961.
6. VOLF, M. B., ,,Technical Glasses", Ed. Pitman I., Ltd, London, 1961.
7. COOK, D. şi PAUL, A., Trans. Br. Ceram. Soc., 77, 1978, p. 77.
8. PAUL, A., J. Mat. Sci., 12, 1977, p. 2 246.
9. McMILLAN, P. W., ,,Glass Ceramics", Acad. Press, London, 1964.
10. JELLI, A. Silicates Ind. 5, 1974, p. 141.
11. PAVLUŞKIN, N. M., SENTIORIN G. G. şi HODANOVSKAIA P. R., ,,Praktika po tehnologii stekla i sitallov", Izd. literat. po stroitelstvu, Moskova, 1970.

Intrat în redacţie: 18.X.1984

NICOLAE BONCIOCAT
MIRCEA BORDA
SERGIU BORCA
LILIANA IVANOV
SORINA OPREA
LUCICA BACIU

Metodă și electrod-sumă pentru determinarea concentrației totale de ioni liberi din soluții

III. Determinarea conținutului de solvent neapos într-un amestec al acestuia cu apa

C.Z.: 66.062: 543.257.1

Luînd în considerare efectele gradienților de concentrație, mobilități și potențiale chimice standard ale tuturor ionilor din interiorul unei joncțiuni lichide, s-a dedus o nouă expresie a potențialului de difuziune, aplicabilă joncțiunilor lichide dintre soluții apoase de electroliți și soluții neapoase de electroliți cu solvenți miscibili cu apa. Pe baza acestei expresii, s-a elaborat o metodă potențiometrică de determinare a procentului (p) *de solvent neapos miscibil cu apa* (SNA), *în amestecuri* H_2O+SNA(p) *și se dau rezultatele obținute prin aplicarea metodei la cazul amestecurilor* $H_2O+C_2H_5OH$(p).

A new expression of the diffusion potential, applicable to the liquid junctions between aqueous electrolytic solutions and non-aqueous electrolytic solutions with water miscible solvents has been obtained by taking into account the effects of concentration, mobility and standard chemical potential gradients of all ionic species within the liquid junction. On the basis of this expression a potentiometric method of determining the percentage (p) of a water miscible non-aqueous solvent (NAS) in $H_2O+NAS(p)$ *mixtures has been elaborated; the results obtained by applying the method to the case of* $H_2O+C_2H_5OH$ *(p) mixtures are given.*

Учитывая эффект градиентов концентрации а также подвижности и стандартных химических потенциалов всех присутствующих в жидких соединительных переходах ионов было выведено новое выражение диффузионного потенциала, применяемое для жидких переходов между водными растворами электролитов и неводными растворами электролитов с водорастворимыми растворителями. На основе этого выражения разработан потенциометрический метод определения процентного содержания (p) неводного, смешивающегося с водой растворителя (SNA) с вмесях $H_2O+SNA(p)$ *и приводятся результаты, полученные с помощью этого метода в случае смесей* $H_2O+C_2H_5OH$ *(p).*

În lucrări anterioare [1—3], s-a elaborat un electrod principial nou, care permite determinarea conductivităților soluțiilor de electroliți. Din punct de vedere teoretic, acest electrod reprezintă un ansamblu:

$$\text{soluție specială} \;||\; \underset{g_D}{\text{soluție de determinat}}\ (\chi) \qquad (1)$$

avînd proprietatea că tensiunea sa electrică (i.e., tensiunea de difuziune g_D) depinde nernstian de conductivitatea χ cu o pantă determinată doar de soluția specială. Din punct de vedere practic, se înțelege prin electrod-sumă lanțul electrochimic:

$$\text{electrod intern de referință} \;|\; \text{soluție specială} \;\Big|\Big|\; \underset{g_D}{\text{soluție de determinat}} \qquad (2)$$

a cărui tensiune electrică g reproduce, abstracție de un factor constant, tensiunea electrică g_D a electrodului-sumă teoretic (i.e., $g = \text{const} + g_D$). În fine, orice variantă constructivă care permite includerea elertrodului de referință și a soluției speciale într-un același corp și realizarea unei granițe de difuziune liberă între soluția specială și cea de determinat în momentul imersării corpului în cea din urmă reprezintă un electrod-sumă comercial.

Electrodul-sumă a fost fundamentat teoretic [1, 2] pe baza următoarei expresii a tensiunii electrice de difuziune:

$$g_D = \frac{RT}{F}\,\frac{\beta^*_{II}-\beta^*_I}{\beta_{II}-\beta_I}\,\ln\frac{\beta_{II}}{\beta_I}, \qquad (3)$$

rezultată prin aplicarea formulei Henderson [4—6] joncțiunii lichide a ansamblului (1) și folosirea mărimilor [7, 8]:

$$\beta = \sum_k c_k u_k; \quad \beta^* = \sum_k c_k u_k/z_k \qquad (3')$$

unde u_k, c_k, z_k reprezintă mobilitatea relativă ($\Omega^{-1}\text{cm}^2\text{ech}^{-1}$), concentrația (ech/l), respeetiv valența algebrică a ionului k, pentru caracterizarea globală a color două soluții în contact. Într-adevăr, orice ansamblu de două soluții satisfăcînd inegalitățile:

$$\beta^*_{II} \ll \beta^*_I; \qquad \beta_{II} \ll \beta_I \qquad (4)$$

reprezintă un electrod-sumă teoretic, cu o tensiune electrică g_D nernstiană în raport cu conductivitatea soluției de deter-

Dr. ing. NICOLAE BONCIOCAT, dr. chim. MIRCEA BORDA, fiz. SERGIU BORCA, chim. LILIANA IVANOV, ing. chim. SORINA OPREA și ing. fiz. LUCICA BACIU, Institutul de Energetică Chimică și Biochimică — București.

minant $\chi = \beta_{II} = \sum_k c_k^{II} u_k^{II}$ și cu o pantă $b = \frac{RT}{F} \frac{\beta_I^*}{\beta_I}$ depinzînd doar de caracteristicile soluției speciale.

Pentru obținerea expresiei (3), s-au folosit următoarcle ipoteze:

— compoziția graniței de fază poate fi considerată ca rezultînd prin amestecarea celor două soluții puse în contact, fracția de amestecare x (într-un ml de amestec, x ml sînt din soluția a doua) variind între zero și unu. Conform acestei ipoteze, concentrațiile c_k depind liniar de x:

$$c_k(x) = c_k^I + \left(c_k^{II} - c_k^I\right) x; \qquad 0 \leqslant x \leqslant 1 \tag{5}$$

— în orice loc din granița de fază (i.e., pentru orice valoare a lui x), se poate folosi aproximația:

$$\frac{da_k}{a_k} = \frac{dc_k}{c_k} \tag{5'}$$

unde a_k reprezintă activitatea ionului k;

— mobilitățile u_k pot fi considerate constante prin granița de fază:

$$u_k^I = u_k(x) = u_k^{II}; \qquad 0 \leqslant x \leqslant 1 \tag{5''}$$

— soluțiile puse în contact conțin același solvent (e.g. H_2O) și, prin urmare, potențialele chimice standard ale ionilor nu variază prin granița de fază:

$$d\mu_k^0 = 0 \tag{5'''}$$

În continuare [3], s-a ținut cont de faptul că mobilitățile u_k pot varia prin granița de fază ca urmare a modificării tăriei ionice și s-a înlocuit ipoteza (5'') cu ipoteza mai puțin restrictivă:

$$c_k(x)\, u_k(x) = c_k^I u_k^I + \left(c_k^{II} u_k^{II} - c_k^I u_k^I\right) x; \qquad 0 \leqslant x \leqslant 1 \tag{6}$$

A rezultat expresia:

$$g_D = \frac{RT}{F} \frac{\beta_{II}^* - \beta_I^*}{\beta_{II} - \beta_I} \ln \frac{\beta_{II}}{\beta_I} + \frac{RT}{F\beta_{II}} \sum_k \frac{c_k^{II}\left(u_k^I - u_k^{II}\right)}{z_k} \Phi\left(\frac{\beta_I c_k^{II}}{\beta_{II} c_k^I}\right) \tag{7}$$

unde funcția Φ este definită prin:

$$\Phi(t) = \frac{\ln t}{t-1} \tag{7'}$$

În această lucrare se renunță la ipoteza (5''') și se înlocuiește ipoteza (6) cu ipoteza mult mai generală:

$$c_k(x)\, u_k(x) = c_k^I u_k^I + \left(c_k^{II} u_k^{II} - c_k^I u_k^I\right) \varphi(x) \tag{8}$$

unde $\varphi(x)$ poate fi orice funcție continuă care satisface condiția bilocală:

$$\varphi(0) = 0; \qquad \varphi(1) = 1 \tag{8'}$$

Folosind atunci ipotezele (5), (5') și (8) se deduce o expresie a tensiunii electrice de difuziune g_D aplicabilă contactului dintre electroliți cu solvenți diferiți, dar miscibili, și se fundamentează pe baza ei o metodă potențiometrică de determinare a procentului (p) de solvent neapos (SNA) într-un amestec H_2O + SNA(p).

Considerații teoretice

Tensiunea elertrică de difuziune corespunzătoare joncțiunii lichide dintre doi elertroliți I, respertiv II, are expresia termodinamică [9, 10]:

$$g_D = \frac{RT}{F} \int_I^{II} \sum_k \frac{t_k}{z_k} \frac{da_k}{a_k} + \frac{1}{F} \int_I^{II} \sum_k \frac{t_k}{z_k} d\mu_k^0 \tag{9}$$

în care $t_k = c_k u_k / \sum_k c_k u_k$ reprezintă numărul de transport Hittorf al ionului k, iar restul mărimilor au semnificațiile date.

Lucrarea [3] a analizat situațiile în care $d\mu_k^0 = 0$ (i.e., contacte între electroliți cu același solvent) și, prin urmare, expresia lui g_D a rezultat doar prin integrarea primului termen în condițiile (5), (5') și (6). Relația (5) exprimă ipoteza unei „granițe amestec" și, din acest motiv, este aplicabilă independent de faptul că cele două soluții puse în contact au compoziții apropiate sau mult diferite (i.e., c_k^I, c_k^{II} au valori apropiate sau mult diferite). În schimb, relația (6) are o aplicabilitate mai restrînsă, întrucît presupune o dependență a mobilităților u_k de fracția de amestecare x destul de particulară, și anume:

$$u_k(x) = \frac{c_k^I u_k^I + \left(c_k^{II} u_k^{II} - c_k^I u_k^I\right) x}{c_k^I + \left(c_k^{II} - c_k^I\right) x} \tag{6'}$$

În cazul cînd cele două soluții puse în contact au același solvent, i.e., cazul analizat în lucrarea [3], valorile u_k^I, u_k^{II} sînt evident apropiate și dependența (6') poate fi folosită. Pentru joncțiuni între lichide cu solvenți diferiți, u_k^I, u_k^{II} pot diferi foarte mult și dependența (6') poate deveni inacceptabilă.

Se consideră acum o zonă din granița de fază delimitată de două plane paralele corespunzătoare unor valori foarte apropiate x, $x + \Delta x$ ale fracției de amestecare. Evident, în dreptul unui plan intermediar, caracterizat printr-o fracție de amestecare de valoare $x + \Delta\xi$, unde $0 \leqslant \Delta\xi \leqslant \Delta x$, funcțiile $c_k(x)$, respectiv produsul $c_k u_k$ considerat ca funcție de x, au valorile:

$$c_k(x + \Delta\xi) = c_k(x) + \left(\frac{dc_k}{dx}\right)_{x=x} \Delta\xi \tag{10}$$

$$c_k(x + \Delta\xi)\, u_k(x + \Delta\xi) = c_k(x)\, u_k(x) + \left[\frac{d(c_k u_k)}{dx}\right]_{x=x} \Delta\xi \tag{10'}$$

obținute prin dezvoltarea în serie în jurul punctului $x = x$ și reținerea numai a primilor doi termeni (i.e., Δx este presupus suficient de mic). Aplicînd relațiile (10), (10') pentru $\Delta\xi = \Delta x$, rezultă valorile celor două derivate și, în continuare:

$$c_k(x + \Delta\xi) = c_k(x) + \left[c_k(x + \Delta x) - c_k(x)\right] \frac{\Delta\xi}{\Delta x} \tag{11}$$

$$c_k(x + \Delta\xi)\, u_k(x + \Delta\xi) = c_k(x)\, u_k(x) + \left[c_k(x + \Delta x)\, u_k(x + \Delta x) - c_k(x)\, u_k(x)\right] \frac{\Delta\xi}{\Delta x} \tag{11'}$$

Introducînd variabila redusă:

$$0 \leqslant y = \frac{\Delta\xi}{\Delta x} \leqslant 1 \tag{11''}$$

și ținînd cont că pentru o pereche $(x, x + \Delta x)$ dată:

$$c_k(x + \Delta\xi) = c_k(x + y\Delta x) = c_k(y) \tag{12}$$

$$c_k(x + \Delta\xi)\, u_k(x + \Delta\xi) = c_k(x + y\Delta x)\, u_k(x + y\Delta x) = c_k(y)\, u_k(y) \tag{12'}$$

relațiile (11) și (11') devin:

$$c_k(y) = c_k(x) + \left[c_k(x + \Delta x) - c_k(x)\right] y \tag{13}$$

$$c_k(y)\, u_k(y) = c_k(x)\, u_k(x) + \left[c_k(x + \Delta x)\, u_k(x + \Delta x) - c_k(x)\, u_k(x)\right] y \tag{13'}$$

și arată că în interiorul zonei $(x, x + \Delta x)$ concentrațiile c_k și produsele $c_k u_k$ variază liniar în raport cu variabila redusă y, între valorile corespunzătoare celor două plane care delimi-

tează zona considerată. După cum se vede, relațiile (13) și (13′) sînt de același tip cu relațiile (5) și (6), rolul concentrațiilor c_k^I, c_k^{II}, respectiv al mobilităților u_k^I, u_k^{II}, avîndu-l acum concentrațiile $c_k(x)$, $c_k(x + \Delta x)$, respectiv mobilitățile $u_k(x)$, $u_k(x + \Delta x)$. Este important de subliniat, însă, că în timp ce relațiile (5) și (13) au aceeași semnificație, întrucît ambele exprimă matematic „granița amestec", prima pentru întreaga graniță, cea de-a doua pentru zona $(x, x + \Delta x)$, celelalte două relații au semnificații diferite. Într-adevăr, relația (6) reprezintă o nouă ipoteză, pe cîtă vreme relația (13′) este o relație matematică care nu introduce deci nici o ipoteză suplimentară față de cea a „graniței amestec".

Se vor folosi — corespunzător zonei $(x, x + \Delta x)$ — relațiile (13) și (13′), pentru a se efectua prima integrală din expresia termodinamică (9) a unei tensiuni electrice de difuziune. Din punct de vedere matematic, problema este identică cu cea care a condus la relația (7), a cărei deducere este dată în lucrarea [3]. Din acest motiv, rezultatul se poate obține direct din relația (7), prin adaptare la zona $(x, x + \Delta x)$:

$$\Delta g_{D1}(x,\ x + \Delta x) =$$

$$= \frac{RT}{F} \frac{\beta^*(x + \Delta x) - \beta^*(x)}{\beta(x + \Delta x) - \beta(x)} \ln \frac{\beta(x + \Delta x)}{\beta(x)} -$$

$$- \frac{RT}{F\beta(x + \Delta x)} \cdot \tag{14}$$

$$\cdot \sum_k \frac{c_k(x + \Delta x)\,[u_k(x + \Delta x) - u_k(x)]}{z_k} \Phi \left[\frac{\beta(x)\, c_k(x+\Delta x)}{\beta(x+\Delta x)\, c_k(x)} \right]$$

Relația (14) exprimă contribuția gradienților de concentrații și mobilități la valoarea căderii de tensiune pe zona $(x, x + \Delta x)$, iar indicele 1 specifică faptul că este vorba de prima integrală din (9). Evident, contribuția acestor gradienți la valoarea tensiunii electrice de difuziune totale g_D, rezultată prin însumare, corespunzător tuturor zonelor (e.g., de grosime egală cu Δx) în care a fost împărțită granița de fază, va fi:

$$g_{D1} = \Delta g_{D1}(0, \Delta x) + \Delta g_{D1}(\Delta x,\ 2\,\Delta x) + \cdots\cdots +$$

$$+ \Delta\, g_{D1}[(N - 1)\ \Delta x,\ N\,\Delta x] \tag{15}$$

$$N\,\Delta x = 1 \tag{15′}$$

Se observă că deducerea expresiei (14) a necesitat folosirea ipotezei „graniței amestec" (5) și a aproximației (5′), ambele condiții destul de puțin restrictive. Pentru a se obține expresia tensiunii electrice g_{D1} se va folosi ipoteza (8), care, după cum s-a menționat, este și ea destul de generală, întrucît funcția $\varphi(x)$ poate fi orice funcție continuă care satisface condițiile bilocale (8′).

Folosind ipoteza (8), relațiile de definiție (3) și (3′) conduc la:

$$\beta(x) = \beta_I + (\beta_{II} - \beta_I)\,\varphi(x) \tag{16}$$

$$\beta^*(x) = \beta_I^* + \left(\beta_{II}^* - \beta_I^*\right) \varphi(x) \tag{16′}$$

din care rezultă imediat:

$$\frac{\beta^*(x + \Delta x) - \beta^*(x)}{\beta(x + \Delta x) - \beta(x)} = \frac{\beta_{II}^* - \beta_I^*}{\beta_{II} - \beta_I} \tag{17}$$

Contribuția primului termen din (14) la valoarea g_{D1} dată de (15), (care va fi notată cu $g_{D1\,a}$), va fi:

$$g_{D1\,a} = \sum_{n=1}^{N} \Delta g_{D1\,a} =$$

$$= \sum_{n=1}^{N} \frac{RT}{F} \frac{\beta^*(n\,\Delta x) - \beta^*[(n-1)\,\Delta x]}{\beta(n\,\Delta x) - \beta[(n-1)\,\Delta x]} \ln \frac{\beta(n\Delta x)}{\beta[(n-1)\Delta x]} = \tag{18}$$

$$= \frac{TR}{F} \frac{\beta_{II}^* - \beta_I^*}{\beta_{II} - \beta_I} \ln \prod_{n=1}^{N} \frac{\beta(n\,\Delta x)}{\beta[(n-1)\,\Delta x]} =$$

$$= \frac{RT}{F} \frac{\beta_{II}^* - \beta_I^*}{\beta_{II} - \beta_I} \ln \frac{\beta_{II}}{\beta_I}$$

unde s-a avut în vedere că $\beta(0) = \beta_I$ și $\beta(1) = \beta_{II}$.

Pentru a afla contribuția celui de-al doilea termen din (14) (i.e., $\Delta g_{D1\,b}$) la valoarea g_{D1} dată de (15), se va observa mai întîi, explicitînd funcția Φ în acord cu (7′), că acest termen poate fi adus la forma:

$$\Delta g_{D1\,b}(x,\ x + \Delta x) =$$

$$= \frac{RT}{F} \sum_k \frac{c_k(x)\, c_k(x + \Delta x)\,[u_k(x) - u_k(x + \Delta x)]/z_k}{\beta(x)\, c_k(x + \Delta x) - \beta(x + \Delta x)\, c_k(x)} \cdot$$

$$\cdot \ln \frac{\beta(x)\, c_k(x + \Delta x)}{\beta(x + \Delta x)\, c_k(x)} \tag{19}$$

Dezvoltînd în serie funcțiile $c_k(x + \Delta x)$, $u_k(x + \Delta x)$, $\beta(x + \Delta x)$, despre care se poate presupune că au derivate continue pe intervalul [0, 1], și neglijînd termenii în $(\Delta x)^2$, $(\Delta x)^3$ etc., se obține:

$$\ln \frac{\beta(x)\, c_k(x + \Delta x)}{\beta(x + \Delta x)\, c_k(x)} \simeq \left[\frac{c_k'(x)}{c_k(x)} - \frac{\beta'(x)}{\beta(x)} \right] \Delta x \tag{20}$$

și, în continuare:

$$\Delta g_{D1\,b}(x,\ x + \Delta x) \simeq$$

$$\simeq - \frac{RT}{F} \sum_I \frac{c_k(x)\, u_k'(x)\, \Delta x}{z_k \beta(x)} = \tag{21}$$

$$= - \frac{RT}{F} \sum_k \frac{t_k(x)}{z_k} \frac{u_k'(x)}{u_k(x)} \Delta x$$

Contribuția celui de-al doilea termen din (14) la valoarea g_{D1} dată de (15) va fi atunci:

$$g_{D1b} = \sum_{n=1}^{N} \Delta g_{D1\,b}[(n - 1)\ \Delta x,\ n\Delta x] =$$

$$= - \frac{RT}{F} \sum_{n=1}^{N} \sum_k \frac{t_k[(n - 1)\ \Delta x]}{z_k} \cdot \tag{22}$$

$$\cdot \frac{u_k'[(n - 1)\ \Delta x]}{u_k[(n - 1)\,\Delta x]} \Delta x + 0(\Delta x)$$

unde prin $0(\Delta x)$ s-a notat o funcție care tinde spre zero pentru $\Delta x \to 0$. Pe de altă parte, suma:

$$\sigma_N[f_k] = \sum_{n=1}^{N} \frac{t_k[(n - 1)\,\Delta x]}{z_k} \frac{u_k'[(n - 1)\,\Delta x]}{u_k[(n - 1)\,\Delta x]} \Delta x \tag{23}$$

reprezintă o sumă integrală Riemann corespunzătoare funcției:

$$f_k(x) = \frac{t_k(x)}{z_k} \frac{u_k'(x)}{u_k(x)} \tag{23′}$$

și diviziunii:

$$d_N\colon 0,\ \Delta x,\ 2\,\Delta x,\ \cdots\cdots,\ N\,\Delta x = 1 \tag{23″}$$

cu normă (i.e., lungimea maximă a intervalelor parțiale), egală cu $\delta_N = 1/N$. Relația (22) se poate scrie deci:

$$g_{D1b} = - \frac{RT}{F} \sum_k \sigma_N[f_k] + 0(\Delta x) \tag{22′}$$

Considerînd atunci un şir de diviziuni:

$$d_1,\ d_2,\ \cdots\cdots,\ d_N,\cdots$$

cu normele:

$$\delta_1 = 1,\ \delta_2 = \frac{1}{2},\ \cdots\cdots,\ \delta_N = \frac{1}{N},\ \cdots\cdot$$

tinzînd spre zero, va rezulta, conform teoriei integralei Riemann [11]:

$$\lim_{N\to\infty} \sigma_N[f_k] = \int_0^1 f_k(x)\ \mathrm{d}x \tag{24}$$

Trecînd atunci în (22′) la limită pentru $N \to \infty$ $\left(\text{cînd } \Delta x = \frac{1}{N} \to 0\right)$, se va obţine:

$$g_{D1b} = -\frac{RT}{F}\sum_k \int_0^1 f_k(x)\ \mathrm{d}x \tag{25}$$

adică, avînd în vedere expresia funcţiei $f_k(x)$:

$$g_{D1b} = -\frac{RT}{F}\sum_k \frac{1}{z_k}\int_0^1 t_k(x)\,\mathrm{d}\ln u_k(x) \tag{25′}$$

Odată g_{D1a} şi g_{D1b} obţinute, suma lor va reprezenta primul termen din (9) şi, prin urmare, tensiunea electrică de difuziune g_D va avea expresia:

$$g_D = \frac{RT}{F}\frac{\beta^*_{II} - \beta^*_1}{\beta_{II} - \beta_I}\ln\frac{\beta_{II}}{\beta_I} - \frac{RT}{F}\sum_k \frac{1}{z_k}\int_0^1 t_k(x)\mathrm{d}\ln u_k(x) + \\ + \frac{1}{F}\sum_k \frac{1}{z_k}\int_0^1 t_k(x)\ \mathrm{d}\mu^0_k(x) \tag{26}$$

Se observă că integralele care apar în (26) sînt de fapt integrale Stieltjes, în care funcţiile de integrat sînt numerele de transport $t_k(x)$, iar $\ln u_k(x)$, $\mu^0_k(x)$ sînt funcţiile cu variaţie mărginită în raport cu care se face operaţia de integrare [12].

Relaţia (26) obţinută în condiţiile foarte puţin restrictive (5); (5′) şi (8), extinde formula Henderson la cazul contactelor dintre doi electroliţi cu solvenţi diferiţi, dar miscibili, şi evidenţiază separat contribuţiile gradienţilor de mobilităţi, respectiv de potenţiale chimice standard ale ionilor, la valoarea tensiunii electrice de difuziune.

Partea experimentală

Relaţia (26) a permis elaborarea teoretică şi experimentală a unei metode potenţiometrice de determinare a conţinutului de solvent neapos miscibil cu apa în amestecuri ale acestuia cu apa. Metoda foloseşte o pilă de concentraţie cu transport, obţinută prin introducerea în amestecul de studiat — în care s-a dizolvat în prealabil un electrolit adecvat, pentru asigurarea conductibilităţii electrice — a doi electrozi avînd proprietatea că diferenţa răspunsurilor lor potenţiometrice (i.e., tensiunea pilei) variază odată cu modificarea conţinutului procentual al celor doi solvenţi. În continuare, se expune principiul metodei şi se dau rezultatele obţinute prin aplicarea ei la cazul unor amestecuri etanolice.

S-au studiat pile de concentraţie cu transport de tipul:

$$Pt \mid \mathrm{KCl}(c), O/R,\ \mathrm{H_2O} \parallel \mathrm{CA}(S),\ \mathrm{H_2O} + \text{etanol}(p) \parallel \\ \mathrm{H_2O},\ O/R,\ \mathrm{KI}(c) \mid Pt \tag{27}$$

unde O/R reprezintă cuplul redox folosit (concentraţiile celor două specii O, R fiind aceleaşi în cele două soluţii apoase), iar CA electrolitul dizolvat în amestecul etanolic pentru asigurarea conductibilităţii electrice. Prin p s-a notat procentul (în volume) de etanol în amestec. Tensiunea electrică a pilei (27) este dată de relaţia;

$$U = U_1 + g_{D1} - g_{D2} - U_2 \tag{28}$$

în care U_1 (respectiv U_2) reprezintă diferenţele dintre potenţialul Galvani intern al platinei din stînga (respectiv dreapta şi potenţialul Galvani intern al soluţiei apoase de KC (respectiv de KI).

Valorile U_1, U_2 pot fi estimate experimental prin măsurarea tensiunilor electrice ale pilelor:

$$Pt \mid \mathrm{KCl(c)},\ O/R,\ \mathrm{H_2O} \parallel \mathrm{ECS} \tag{29}$$

$$Pt \mid \mathrm{KI(c)},\ O/R,\ \mathrm{H_2O} \parallel \mathrm{ECS} \tag{29′}$$

unde ECS = electrod de calomel saturat.

S-au ales electroliţii KCl, respectiv KI, pentru că mobilităţile celor doi anioni, Cl^-, respectiv I^-, sînt practic egale atît în soluţii apoase, cît şi în soluţii etanolice [13]. Rezultă atunci că din punctul de vedere al concentraţiilor şi mobilităţilor (deci, şi al numerelor de transport) cele două graniţe de fază pot fi considerate practic identice şi, ca urmare, contribuţiile primilor doi termeni din membrul drept al relaţiei (26) la valorile g_{D1}, respectiv g_{D2}, vor fi egale. În schimb, valorile celui de-al treilea termen al relaţiei (26) corespunzătorae celor două joncţiuni lichide, vor fi diferite pentru că funcţiile $\mu^0_{Cl}(x)$, respertiv $\mu^0_I(x)$ nu sînt identice. Diferenţa $g_{D1} - g_{D2}$ poate fi scrisă, deci, în forma:

$$g_{D1} - g_{D2} = \frac{1}{F}\left[\frac{1}{z_{Cl}}\int_0^1 t_{Cl}\ \mathrm{d}\mu^0_{C1} - \frac{1}{z_I}\int_0^1 t_I\ \mathrm{d}\mu^0_I\right] \tag{30}$$

Ţinînd cont de faptul că:

$$t_{Cl}(x) = t_I(x) = t_-(x) \tag{30′}$$

relaţia (28) conduce la:

$$U(p) - (U_1 - U_2) = \frac{1}{F}\int_0^1 t_-\ \mathrm{d}(\mu^0_I - \mu^0_{C1}) \tag{31}$$

Dacă $c_O \ll c$, $c_R \ll c$, contribuţiile speciilor O, R la valoarea lui $t_-(x)$ pot fi neglijate şi, prin urmare:

$$t_-(x) = \frac{c_-(x)u_-(x)}{c_-(x)u_-(x) + c_+(x)u_+(x) + c_C(x)u_C(x) + c_A(x)u_A(x)} \tag{32}$$

unde $c_-(x)$, $c_+(x)$ se referă la Cl^- (sau I^-), respectiv K^+.

Din ipoteza „graniţei amestec" rezultă:

$$c_-(x) = c_+(x) = c(1-x) \tag{33}$$
$$c_C(x) = c_A(x) = Sx$$

Pe de altă parte, atît în apă, cît şi în etanol, mobilităţile ionilor K^+, Cl^- şi I^- sînt praetic egale. Urmează atunci $u_-(x) \simeq u_+(x)$ şi, prin urmare:

$$t_-(x) = \frac{1}{2}\frac{c(1-x)}{c(1-x) + S\dfrac{u_C(x) + u_A(x)}{2u_-(x)}\,x} \tag{32′}$$

În primă aproximaţie, raportul de la numitorul relaţiei (32′):

$$S_{\mathrm{cor}} = S\frac{u_C(x) + u_A(x)}{2u_-(x)} \tag{34}$$

poate fi considerat independent de x. Într-adevăr, funcţiile $u_k(x)$ au aluri asemănătoare, întrucît modul în care ele variază în graniţa de fază este determinat de modul în care se modifică compoziţia amestecului de solvenţi şi tăria ionică totală a electrolitului. Semnificaţia fizică a mărimii S_{cor} rezultă uşor dacă se consideră $x = 1$ în relaţia (34). S_{cor} reprezintă concentraţia pe care ar trebui să o aibă un alt electrolit, $C'A'$, cu modalităţile celor doi ioni egale între ele şi egale cu $u_k = u_{C_1}$, pentru a-i corespunde o conductivitate a soluţiei etanolice egală cu cea corespunzătoare electrolitului CA i.e., $S_{\mathrm{cor}}(u_{C'} + u_{A'}) = S(u_C + u_A)$.

Folosind (34), relaţia (32') devine:

$$t_-(x) = \frac{1}{2}\frac{1-x}{1 - x + \dfrac{S_{\mathrm{cor}}}{c}\,x} \tag{32″}$$

şi deci:

$$U - (U_1 - U_2) = \frac{1}{2F}\int_0^1 \frac{1-x}{1-x+yx}\,d(\mu_I^0 - \mu_{C1}^0) \tag{31'}$$

unde s-a notat prin y raportul:

$$y = \frac{S_{cor}}{c} \tag{31''}$$

$\mu_I^0 - \mu_{C1}^0$ este evident o funcţie continuă de x, care pentru $x = 0$ ia valoarea corespunzătoare apei pure, i.e., $\mu_I^0(H_2O) - \mu_{C1}^0(H_2O)$, iar pentru $x = 1$ cea corespunzătoare amestecului H_2O + etanol (p), i,e., $\mu_I^0(p) - \mu_{C1}^0(p)$. Într-un loc din graniţa de fază, unde fracţia de amestecare are valoarea x, $\mu_I^0 - \mu_{C1}^0$ va lua valoarea corespunzătoare amestecului H_2O + etanol (px), i.e., $\mu_I^0(px) - \mu_{C1}^0(px)$. Pentru valori mici ale procentului (exprimat subunitar), p, se poate admite că $\mu_I^0(px) - \mu_{C1}^0(px)$ variază liniar cu x:

$$\mu_I^0(px) - \mu_{C1}^0(px) = \mu_I^0(H_2O) - \mu_{C1}^0(H_2O) + K(p)\,x \tag{35}$$

panta $K(p)$ reprezentînd diferenţa:

$$K(p) = \mu_I^0\,(p) - \mu_{C1}^0(p) - [\mu_I^0(H_2O) - \mu_{C1}^0(H_2O)] \tag{35'}$$

Din relaţia (35) rezultă $d(\mu_I^0 - \mu_{C1}^0) = K(p)dx$ şi, în continuare, efectuînd integrala din (31'):

$$U(p) - (U_1 - U_2) = \frac{1}{2F}F(y)\;K(p) \tag{36}$$

în care:

$$F(y) = \frac{1}{y-1}\left(\frac{y}{y-1}\ln y - 1\right) \tag{36'}$$

Pe de altă parte, $K(p)$ anulîndu-se pentru $p = 0$, tensiunea pilei de concentraţie cu electrolitul CA dizolvat în apa pură va fi:

$$U(H_2O) = U_1 - U_2 \tag{37}$$

şi, prin urmare:

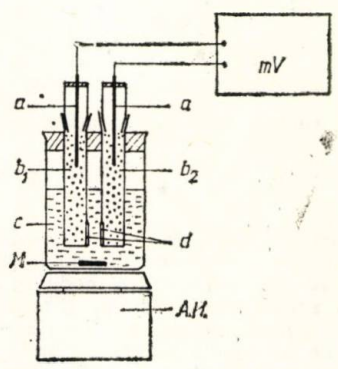


Fig. 1. Schema de principiu a celulei de lucru şi a instalaţiei potenţiometrice:

a — electrozi de platină; b_1 — KCl(0,5 M), $Fe(CN)_6^{3-}$(10^{-3} M)/ /$Fe(CN)_6^{4-}$(10^{-3} M), H_2O; b_2 — KI(0,5 M), $Fe(CN)_6^{3-}$(10^{-3} M)/ /$Fe(CN)_6^{4-}$(10^{-3} M), H_2O; c — LiCl(10^{-3} M) în H_2O + etanol (p); d — frită; M — magnet; $A.M.$ — agitator magnetic; mV — milivoltmetru Prăcitronic (R.D.G.) cu impedanţă mare de intrare ($10^{12}\Omega$).

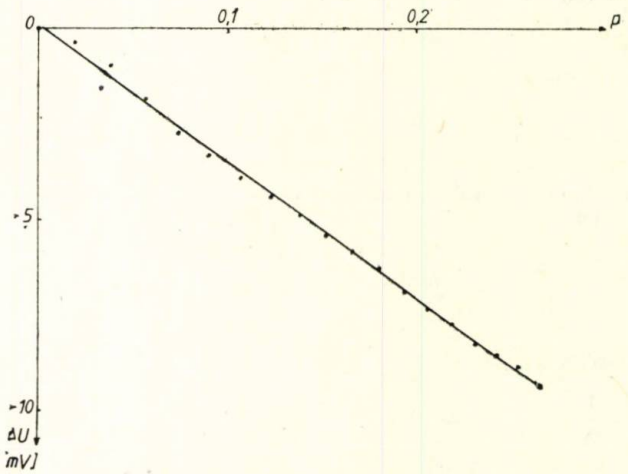


Fig. 2. Valorile experimentale $\Delta U = U(p) - U(H_2O)$ şi dreapta de etalonare ΔU *vs* p în domeniul $0 \leqslant p \leqslant 0{,}25$. $U(p)$ reprezintă tensiunile electrice ale pilelor Pt| KCl (c), O/R, H_2O| LiCl (S), H_2O + etanol (p) | H_2O. O/R, KI (c) | Pt, unde $c = 0.5$ M, $S = 10^{-3}$ M, $O/R = Fe(CN)_6^{3-}$(10^{-3} M)/$Fe(CN)_6^{4-}$(10^{-3} M).

$$U(p) - U(H_2O) = \frac{1}{2F}F(y)\,K(p) \tag{38}$$

Pentru valori mici ale lui p, dezvoltarea în serie a lui $K(p)$ conduce la:

$$K(p) = A + Bp = Bp \tag{39}$$

întrucît din (35') rezultă:

$$K(0) = A = 0$$

Urmează atunci:

$$U(p) - U(H_2O) = \frac{1}{2F}F(y)\;Bp \tag{40}$$

Trecînd la limită în (36') pentru $y \to 0$, se deduce uşor:

$$\lim_{y\to 0} F(y) = 1 \tag{36''}$$

Pentru valori y suficient de miri (e.g., $y \leqslant 10^{-2}$), se poate folosi aproximarea $F(y) \sim 1$ şi relaţia:

$$U(p) - U(H_2O) = \frac{1}{2F}B\,p \tag{40''}$$

Relaţiile (40) şi (40') reprezintă ecuaţiile unor drepte de etalonare U *vs* p şi arată că, în cazul unor amestecuri etanolice cu conţinut redus de etanol, determinarea procentului de etanol se poate face potenţiometric, prin simpla măsurare a tensiunii electrice a pilei de concentraţie cu transport (27). Prima dreaptă de etalonare se foloseşte în cazul cînd electrolitul din amestecul etanolic conduce la o valoare $F(y)$ semnificativ diferită de unitate, iar cea de-a doua cînd $F(y)$ este aproximativ egal cu 1.

Revenind la relaţia (31') se observă că pentru valori y foarte miri (e.g., $y \leqslant 10^{-3}$) ea se poate aproxima prin:

$$U(p) - (U_1 - U_2) = \frac{1}{2F}K(p) \tag{41}$$

Relaţia (41), în care $K(p)$ are semnificaţia dată de rclaţia (35') este valabilă atît pentru procente mici de etanol, cînd, evident, trece în ecuaţia dreptei de etalonare (40'), cît şi pentru procente mai mari de etanol, cînd reprezintă ecuaţia unei curbe de etalonare U *vs* p, a cărei alură este determinată de funcţia $K(p)$. Prin urmare, în cazul unor procente mai mari de etanol, determinarea lor se poate face tot din valorile tensiunilor electrice $U(p)$, dar cu o precizie mai redusă, întrucît se bazează pe folosirea unei curbe de etalonare.

Tabelul 1

PRELUCRAREA STATISTICĂ A TENSIUNILOR ELECTRICE EXPERIMENTALE $U(p)$ / ALE PILELOR DE CONCENTRAȚIE Pt | KCl(c),O|R H_2O || LiCl (S). H_2O + ETANOL (p) || H_2O, O/R, KI (c) | Pt PRINTR-O ANALIZĂ DE REGRESIE LINIARĂ $U(p) - U\,H_2O)$ *vs* p; c=0,5 M; $S = 10^{-3}$M; $O/R = Fe(CN)_6^{3-}$ (10^{-3}M)/$Fe(CN)_6^{4-}$ (10^{-3} M).

p	$U(p)$, mV	$U(p) - U(H_2O)$ mV	$U(H_2O)$,	Coeficient de corelație	Ecuația dreptei de regresie $\Delta U = a + bp$	Precizia dreptei de regresie
0	+15,3	−0	15,3	$r = \frac{]p\Delta U]}{\sqrt{[p^2]\,[(\Delta U)^2]}} = 0{,}999$	$a = \overline{\Delta U} - b\bar{p} = 0{,}102$	$s_a^2 = \left(\frac{1}{n} + \frac{\bar{p}^2}{[p^2]}\right) s^2 = 0{,}004$
0,019	+14,9	−0,4			$b = \frac{[p\,\Delta U]}{[p^2]} = 35{,}96$	$s_b^3 = \frac{s^2}{[p^2]} = 0{,}162$
0,038	+14,3	−1,0			$\Delta U = 0{,}102 - 35{,}96\ p$	$s_{\Delta U}^2 = s_a^2 + p^2 s_b^2 = 0{,}004 + 0{,}162\ p^2$
0,056	+13,4	−1,9				
0,074	+12,6	−2,7				
0,091	+12,0	−3,3				
0,107	+11,4	−3,9				
0,123	+10,9	−4,4				
0,138	+10,4	−4,9				
0,152	+9,9	−5,4				
0,166	+9,4	−5,9				
0,180	+9,0	−6,3				
0,193	+8,4	−6,9				
0,206	+8,0	−7,3				
0,219	+7,6	−7,7				
0,231	+7,1	−8,2				
0,242	+6,8	−8,5				
0,254	+6,5	−8,8				
$\bar{p} = 0{,}138$		$\overline{\Delta U} = -4{,}86$				

$$[p^2] = \Sigma p_i^2 - \frac{(\Sigma p_i)^2}{n}\ ;\ [(\Delta U)^2] = \Sigma(\Delta U)_i^2 - \frac{[\Sigma(\Delta U)_i]^2}{n}\ ;\ [p\Delta U] = \Sigma p_i(\Delta U)_i - \frac{(\Sigma p_i)\,[\Sigma(\Delta U)_i]}{n}\ ;\ s^2 = \frac{\Sigma[(\Delta U)_i - (a + bp_i)]^2}{n-2} = 0{,}0174$$

Tabelul 2

COMPARAȚIE ÎNTRE VALORILE PROCENTELOR DE ALCOOL p' ALE UNEI SOLUȚII ETANOLICE CUNOSCUTE ȘI VALORILE p REZULTATE DIN TENSIUNILE ELECTRICE $U(p')$ ALE PILELOR DE CONCENTRAȚIE

Pt|KCl(c), O/R, H^2O||LiCl(S), H^2O + etanol(p') || H^2O, O/R, Kl(c)/Pt; c = 0,5 M; S = 10^{-3} M; $O/R = Fe(CN)_6^{3-}$(10^{-3}M)/$Fe(CN)_6^{4-}$(10^{-3}M).

p'	$U(p')$ mV	$\Delta U = U(p') - U(H^2O)$, mV	$p = \frac{0{,}102 - \Delta U}{35{,}96}$	Intervalul de încredere (p_{inf} ; p_{sup})	Eroare relativă, % $100\,(\lvert p - p' \rvert / p')$
0	+15,2	−0	—	—	—
0,032	+14,2	−1,0	0,031	(0,026;0,034)	3,12
0,063	+13,2	−2,0	0,058	(0,053; 0,064)	7,90
0,091	+12,1	−3,1	0,089	(0,083; 0,094)	2,20
0,118	+11,1	−4,1	0,117	(0,111; 0,122)	0,84
0,143	+9,9	−5,3	0,150	(0,143; 0,158)	4,89
0,167	+9,1	−6,1	0,172	(0,166; 0,178)	3,00
0,189	+8,2	−7,0	0,197	(0,191; 0,204)	4,23
0,211	+7,3	−7,9	0,223	(0,216; 0,229)	5,68
0,231	+6,8	−8,4	0,236	(0,230; 0,243)	2,16
0,250	+6,1	−9,1	0,256	(0,249; 0,263)	2,40

Schema de principiu a celulei de lucru și a instalației potențiometrice folosite pentru testarea validității relației (40′) este redată în figura 1. Pentru umplerea compartimentelor marginale, s-au utilizat soluții apoase de KCl (0,5 M), respectiv KI (0,5 M), conținînd fiecare un amestec de $K_3Fe(CN)_6$ și $K_4Fe(CN)_6$, ambele în concentrația de 10^{-3} M. Pentru obținerea unor amestecuri etanolice cu procente p crescînde, s-a adăugat peste o soluție electrolitică apoasă inițială de 50 ml LiCl (10^{-3} M), alcool etilic în porțiuni egale de cîte 1 ml, procentul de alcool variind între 0 și 25% adică, p — exprimat subunitar — variind între 0 și 0,25, După cum se vede, s-a folosit un raport S/c ($= 2 \cdot 10^{-3}$. foarte mic, situație în care relația (40) se particularizează în relația (40′).

Datele experimentale obținute [i.e., tensiunile electrice $U(p)$ ale pilelor de concentrație de tip (27) studiate] au confirmat dependența (40′). Într-adevăr, după cum se vede din figura 2, $U(p) - U(H_2O)$ depinde liniar de p pe întregul domeniu cercetat, cu o pantă b semnificativ diferită de zero.

Pentru aprecierea precisiei dreptei de regresie s-a efectuat o prelucrare statistică a datelor experimentale printr-o analiză de regresie liniară $U(p) - U(H_2O)$ *vs* p [14]. Rezultatele acestei analize sînt redate în tabelul 1.

Dreapta de etalonare și cele două curbe care delimitează domeniul ei de încredere au deci ecuațiile:

$$\Delta U = 0{,}102 - 35{,}96\ p \qquad (41)$$

$$(\Delta U)_{sup} = 0{,}102 - 35{,}96\ p + t\sqrt{0{,}004 + 0{,}162\ p^2} \qquad (41')$$

$$(\Delta U)_{inf} = 0{,}102 - 35{,}96\ p - t\sqrt{0{,}004 + 0{,}162\ p^2} \qquad (41'')$$

unde t reprezintă valoarea parametrului Student corespunzătoare nivelului de semnificație ales și unui număr de grade de libertate $f = n - 2 = 16$. Pentru $p = 0{,}03$, valoarea raportului $s_{\Delta U}/|\Delta U|$ este deja mai mică decît 0,1 și scade apoi rapid cu creșterea lui p, fapt care indică o precizie mare a dreptei de regresie în acest domeniu.

Analiza de regresie liniară prezentată în tabelul 1 confirmă, deci, valabilitatea dezvoltării teoretice care a condus la relația (40′), pe domeniul $0 \leqslant p \leqslant 0{,}25$ și arată că, în acest domeniu, metoda potențiometrică elaborată pentru determinarea conținutului de alcool în amestecuri ale acestuia

cu apa este precisă și poate fi folosită cu succes în practica analitică.

Evident, dreapta de etalonare depinde de modul de realizare a celor două joncțiuni lichide din pila de concentrație de tip (27) și, din acest motiv, trebuie obținută în prealabil, corespunzător celulei experimentale elaborate.

Exemplificarea metodei este făcută în tabelul 2, în care se prezintă comparativ valorile procentelor de alcool p' ale unor soluții etanolice cunoscute și valorile p rezultate din valorile experimentale $(\Delta U) = U(p') - U(H_2O)$, prin aplicarea ecuației (41) a dreptei de etalonare ΔU *vs* p. În același tabel, sînt date și intervalele de încredere (p_{inf}, p_{sup}) ale procentelor p, corespunzător unui nivel de semnificație de 95%. Valorile p_{inf}, p_{sup} sînt acele soluții ale ecuațiilor:

$$(\Delta U)_{exp} = 0{,}102 - 35{,}96\ p_{inf} - 2{,}12\sqrt{0{,}004 + 0{,}162\ p_{inf}^2} \tag{42}$$

$$(\Delta U)_{exp} = 0{,}102 - 35{,}96\ p_{sup} + 2{,}12\sqrt{0{,}004 + 0{,}162\ p_{sup}^2} \tag{42'}$$

care satisfac inegalitățile:

$$(\Delta U)_{exp} - 0{,}102 + 35{,}96\ p_{inf} < 0 \tag{43}$$

$$(\Delta U)_{exp} - 0{,}102 + 35{,}96\ p_{sup} > 0 \tag{43'}$$

2,12 reprezintă valoarea parametrului Student pentru 16 grade de libertate și un nivel de semnificație de 95%. Pentru asigurarea conductivității electrice a soluțiilor etanolice și a unei valori $y < 10^{-2}$, s-a folosit — ca și pentru trasarea dreptei de etalonare — LiCl în concentrație de 10^{-3} M.

După cum rezultă din tabelul 2, există un foarte bun acord între cele două seturi de valori p', respectiv, p, iar valorile p' sînt toate în interiorul intervalelor de încredere (p_{inf}, p_{exp}) corespunzătoare.

În fine, în ultima coloană a tabelului 2 sînt trecute erorile relative cu care au fost determinate procentele de alcool și, după cum se vede, au fost în jur de 4%, intrînd în limitele întîlnite în mod curent în determinările potențiometrice.

Observații finale

Se observă că tensiunea electrică a pilei de concentrație (27) reprezintă de fapt suma algebrică a tensiunilor electrice ale celor doi electrozi sumă*:

$$Pt \mid KCl(c),\ O/R,\ H_2O \parallel \text{Soluție etanolică} \tag{44}$$

$$Pt \mid KI(c),\ O/R,\ H_2O \parallel \text{Soluție etanolică} \tag{44'}$$

care au soluții speciale diferite [i.e., soluții apoase de $KCl(c)$, respertiv $KI(c)$], dar același electrod de referință internă (i.e., electrodul redox $Pt \mid O/R$). Dacă lanțurile electrochimice (44) și (44') s-ar termina tot cu soluții apoase, ele ar reprezenta de fapt doi electrozi de referință (i.e., doi electrozi-sumă cu pante foarte mici, întrucît $u_{Cl} \simeq u_K$, respectiv $u_I \simeq v_K$).

Prin urmare, doi electrozi de referință comerciali avînd compartimentele externe umplute cu soluții apoase de $KCl(c)$, respectiv $KI(c)$, se transformă, prin imersare într-un amestec H_2O + etanol (p), în doi electrozi-sumă indicatori [reprezentați prin lanțurile electrochimice (44) și (44')], avînd proprietatea că diferența răspunsurilor lor electrice depinde practic doar de procentul p de etanol în amestec.

Oricum, lanțurile electrochimice de tip:

$$\text{electrod intern de referință}/CA(c),\ H_2O \parallel \text{electrolit neapos} \tag{45}$$

unde $u_C \simeq u_A$ și electrolitul neapos are solventul miscibil cu apa, reprezintă o clasă de electrozi-sumă indicatori care au și alte proprietăți remarcabile, ce vor forma obiectul unei lucrări viitoare.

* Este vorba de electrodul-sumă practic, definit în introducere prin lanțul electrochimic (2).

Concluzii

După cum s-a arătat, răspunsul potențiometric al unui electrod-sumă teoretic este dat de tensiunea electrică de difuziune corespunzătoare joncțiunii lichide dintre o soluție electrolitică apoasă cu proprietăți speciale și soluția electrolitică de determinat. Inițial acest electrod a fost elaborat pentru utilizări în soluții electrolitice apoase [1—3], motiv pentru care fundamentarea lui teoretică s-a făcut în ipoteza că potențialele chimice standard ale ionilor nu variază prin granița de fază, adică considerînd $d\mu_k^0 = 0$ în expresia termodinamică a unei tensiuni electrice de difusiune. Cercetările expuse în această lucrare extind domeniul de utilizare a electrozilor-sumă și la cazul electroliților neapoși cu solvenți miscibili cu apa, situație în care mobilitățile și potențialele chimice standard ale ionilor pot varia foarte mult prin granița de fază. Aceste cercetări au condus la expresia (26) a unei tensiuni electrice de difuziune g_D, valabilă în condițiile foarte puțin restrictive (5), (5') și (8), și care completează formula Henderson cu încă doi termeni, exprimîd tensiunile electrice rezultate din existența unor gradienți de mobilitate, respectiv de potențiale chimice standard, în interiorul granitei de fază.

În continuare, expresia (26) a servit la fundamentarea teoretică și experimentală a unei metode potențiometrice de determinare a conținutului de solvent neapos (e.g., alcool) în amestecuri ale acestuia cu apa. Metoda necesită folosirea a doi electrozi-sumă indicatori, al căror răspuns potențiometric să fie practic identic din punctul de vedere al primilor doi termeni din expresia (26), dar să difere din punctul de vedere al ultimului termen, i.e., cel care exprimă efectul gradienților de potențiale chimice standard și care, din acest motiv, depinde de natura solventului. Acest lucru a fost posibil prin elaborarea a doi electrozi-sumă avînd $KCl(c)$, respectiv $KI(c)$ drept soluții apoase speciale. Într-adevăr, $u_I \sim u_{Cl}$, atît în apă, cît și în amestecuri H_2O + etanol (p) și, deci, din punctul de vedere al concentrațiilor și mobilităților [mărimi care intervin în primii doi termeni din (26)], ionii I^- și Cl^- pot fi considerați identici. Această metodă de determinare potențiometrică a procentului de solvent neapos în amestecuri ale acestuia cu apa reprezintă un prim exemplu de utilizare a electrozilor-sumă indicatori în electrochimia mediilor electrolitice neapoase cu solvenți miscibili cu apa.

Bibliografie

1. BONCIOCAT, N., BORDA, M., BORCA, S., LEIBOVICI, A., IVANOV, L., Brevet nr. 71465/25, 1979.
2. BONCIOCAT, N., BORDA, M., BORCA, S., IVANOV, L., Rev. Chim. (București), 33, nr. 4, 1982, p. 367.
3. BONCIOCAT, N., BORDA, M., BORCA, S., IVANOV, L., POPOVICI, A., Rev. Chim. (București), 35, nr. 12, 1984, p. 1 13.0
4. HENDERSON, P., Z. phys.Chem., **59**, 1907, p. 118; **63**, 1908, p. 325.
5. HERMANS, J. J., Rec. Trav.Chim., 57, 1938, p. 1 373; **58**, 1939, p. 99.
6. VETTER, K. L., „Electrochemical Kinetics", Ed. Academic Press, New York-London, 1967, p. 49.
7. BONCIOCAT, N., Electrochim. Acta, **16**, 1971, p. 509.
8. BONCIOCAT, N., Teză de doctorat, Institutul Politehnic „Traian Vuia" Timișoara, 1971.
9. VETTER, K. J., „Electrochemical Kinetics", Ed. Academic Press, New York-London, 1967, p. 45.
10. ANTROPOV, L. L., „Theoretical Electrochemistry", Ed. Mir Publishers, Moscova, 1972, p. 150.
11. REKTORYS, K., „Survey of Applicable Mathematics", Rektorys editor, the M.I.T. Press, Massachusetts Institute of Technology, Cambridge, Massachusetts, 1969, p. 550.
12. REKTORYS, K., „Survey of Applicable Mathematics", Rektorys editor, the M.I.T. Press, Massachusetts Institute of Technology, Cambridge, Massachusetts, 1969, p. 595.
13. DOBOS, D., „A handbook for electrochemists in industry and universities", Akadémiai Kiado, Budapest, 1978.
14. FISHER, O., „Survey of Applicable Mathematics", Rektorys editor, the M.I.T. Press, Massachusetts Institute of Technology, Cambridge, Massachusetts, 1969, p. 1285.

Intrat în redacție: 9.II.1985

MARIA CIUGUDEANU
SILVIA GABOR
MARIA GOCAN
GABRIELA IVĂNESCU
ANTON BUZAȘ

Cercetări experimentale privind toxicitatea acută a butanolului mono-, di- și tributilaminei

C.Z.: 547.264: 615,9

S-au efectuat investigații experimentale asupra toxicității acute a butanolului, mono-, di- și tributilaminei. Rezultatele obținute și, în special, valoarea DL_{50} permit clasarea compușilor în diferite grupe de toxicitate. Astfel, conform datelor obținute, mono- și dibutilamina se situează în categoria compușilor foarte toxici (50 — 500 mg/kg), iar tributilamina și butanolul în categoria celor moderat toxici (0,5—5 g/kg).

The paper presents data concerning the acute toxicological assessment on animal experiments of butanol, mono-, di-, and tributylamine. The estabilished LD_{50} values permitted to assign the investigated compounds to the following ranges of toxicity: mono- and dibutylamine as very toxic (50—500 mg/kg), while butanol and tributylamine as moderately toxic (0.5—5 g/kg).

Проводилось экспериментальное изучение острой токсичности бутанола, моно-, ди- и трибутиламина. Полученные результаты, особенно значение DL_{50} позволяют классифицировать эти соединения в группы разной токсичности. Так, согласно полученным данным моно- и дибутиламины входят в категорию очень токсичных соединений (50—500 мг/Кг), а трибутиламин и бутанол в категорию умеренно токсичных (0,5—5 г/Кг).

Butanolul, ca și butilaminele sînt compuși cu largă utilizare în industria chimică, farmaceutică și cosmetică, a materialelor plastice, în sinteza pesticidelor, precum și la prepararea de săpunuri speciale și coloranți.

Bazicitatea, alături de volatilitatea mare a acestor compuși determină o puternică reactivitate din partea organismelor vii, atunci cînd acestea vin în contact.

Datele din literatură, destul de lacunare în privința acțiunii acestor compuși asupra organismelor vii, relevă următoarele efecte:

a) la om, butilaminele provoacă iritații marcate cutanate și ale mucoaselor, dureri de cap, edeme pulmonare [1]; după injectarea intravenoasă la cîinii anesteziați, s-a observat scăderea presiunii sîngelui, sugerîndu-se mecanismul de blocare a ganglionilor periferici [2] cu declanșarea efectului depresor;

b) butanolul, de asemenea, provoacă la om iritația căilor respirato · dermatoze, necroze hepatice și renale [1], la animalele de experiență s-au observat iritații bronhopulmonare cu afectare hepatică și renală, degenerare grasă a ficatului [3].

Referitor la toxicitatea acută a acestor compuși, datele din literatură stabilesc doza letală pentru alcoolul *n*-butilic administrat pe cale orală la șobolan la valoarea de 4 360 mg/kg; la șoareci, prin administrare subcutanată de alcool *n*-butilic, s-a obținut o doză letală de 5 000 mg/kg, iar la cîine de 2 000—2 300 mg/kg [4]; alte lucrări citează pentru butanol valori ale DL_{50} de 3 800 mg/kg [5].

Prin administrarea orală de monobutilamină la șobolani, DL_{50} a fost obținut la valoarea de 500 mg/kg [6]; alți autori citează valori ale DL_{50} între 430 și 450 mg/kg [7].

Administrarea intragastrică de dibutilamină la șoareci a dus la obținerea unui DL_{50} de 290 mg/kg, la șobolani, de 300 mg/kg, iar la cobai, de 230 mg/kg [7].

Pentru tributilamină sînt citate valori ale DL_{50} de 540 mg/kg la șobolan și de 250 mg/kg, la iepure [8].

Scopul urmărit prin această lucrare a fost acela de a obține noi date asupra limitelor de toxicitate acută a butanolului, mono-, di- și tributilaminei, compuși sintetizați de către Institutul de Cercetări Produse Auxiliare Organice — Mediaș.

Materiale și metode

Pentru testarea experimentală acută s-au folosit șobolani albi maturi, rasa Wistar, cu o greutate de 140—200 g, ambe sexe, în număr de 10 animale/doză.

Testarea prealabilă a compușilor menționați s-a făcut pe loturi de cîte 3-5 animale, cărora li s-au administrat diferite diluții (mg/kg greutate corporală) din compușii respectivi (8,4, 10, 12, 50 și 70%),

Biolog MARIA CIUGUDEANU, dr. SILVIA GABOR și chim. GABRIELA IVĂNESCU, Institutul de Igienă și Sănătate Publică — Cluj-Napoca.
Chim. MARIA GOCAN, Institutul Medico-Farmaceutic, Cluj-Napoca.
Chim. ANTON BUZAȘ, Institutul de Cercetări Produse Auxiliare Organice, Mediaș.

pentru a se tatona experimental limita minimă de doză la care toate animalele trăiesc (DL_0) și limita maximă la care toate animalele mor (DL_{100}). După stabilirea diluției cu care se va lucra și a valorilor DL_0 și DL_{100}, s-a trecut la experimentul propriu-zis de determinare a DL_{50}, administrîndu-se mai multe doze din diluția aleasă. Se menționează că, diluțiile s-au făcut cu ulei vegetal de uz comercial, pentru a se evita o posibilă hidroliză a compușilor și pentru a facilita o cît mai bună omogenizare a amestecului.

S-au alcătuit loturi de cîte 10 animale cu o greutate apropiată, cărora li s-au introdus cu sonda intragastric, în doză unică, diferite cantități, exprimate în mg/kg greutate corporală, din următoarele diluții: pentru mono- și dibutilamină s-a lucrat cu o diluție de 8,4%, pentru tributilamină, cu 12%, iar pentru butanol, cu 70%. În final, din fiecare diluție a compusului respectiv s-au administrat mai multe doze [7—12]. S-a respectat aceeași cale de administrare și, pe cît posibil, condiții cît mai uniforme de lucru. Efectele administrării toxicului s-au urmărit pe o perioadă de cel puțin 2 săptămîni, cu înregistrarea letalității la 24 h, 7 și 14 zile. Doza letală de 50% a fost considerată aceea care după 7 zile de la administrarea compusului a provocat moartea a 1/2 din animale.

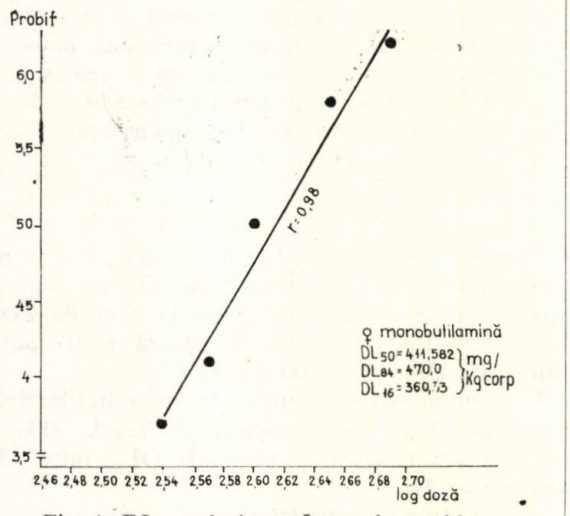


Fig. 1. DL_{50} calculat cu metoda probit.

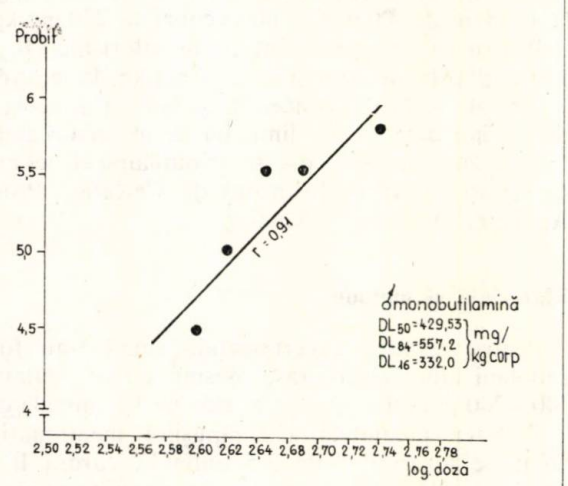


Fig. 2. DL_{50} calculat cu metoda probit.

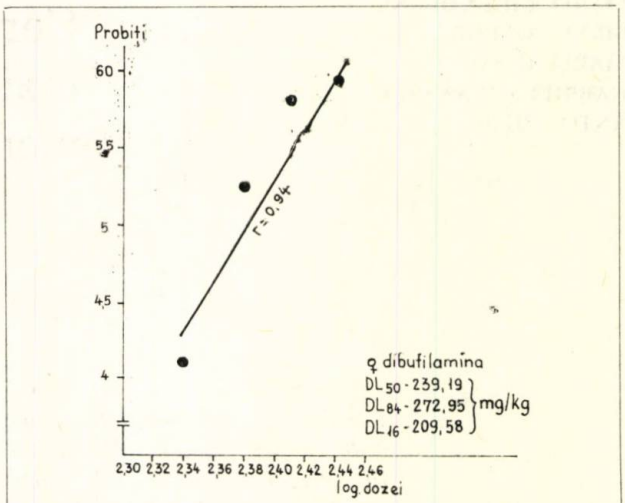


Fig. 3. DL_{50} calculat cu metoda probit.

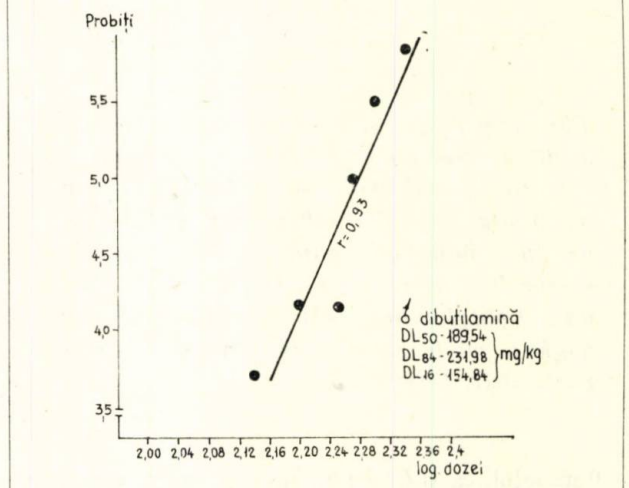


Fig. 4. DL_{50} calculat cu metoda probit.

Rezultate și discuții

Semnele clinice ale intoxicației acute au fost foarte variate, în funcție de compusul chimic administrat. Astfel, administrarea de monobutilamină a provocat o ușoară agitație a animalelor, urmată de o excitație crescută, apoi mers ataxic, cădere în decubit, tremurături, convulsii și tetanie, urmată de moartea animalelor începînd cu aproximativ 30 min după administrare, la doze de 400—600 mg/kg. La autopsie, animalele au prezentat o congestie a organelor interne, uneori hemoragii interne și externe (nazale, bucale), cu formarea unui tromb evident crescut pe aortă la ieșirea din inimă.

Administrarea de dibutilamină a provocat, de asemenea, o ușoară agitație, urmată de o excitabilitate foarte crescută, mers ataxic, cădere în decubit lateral, clătinarea capului, tremurături urmate de pareză și paralizia animalelor, apoi moartea la aproximativ 20—30 min, la doze mult mai mici, comparativ cu monobutilamina.

Administrarea tributilaminei a declanșat aceleași simptome ca și monobutilamina, cu deosebirea că unele animale sufereau cicluri repetate de excitații după o perioadă de liniște, iar moartea animalelor survenea mult mai tîrziu, la doze mai mari (600—900 mg/kg).

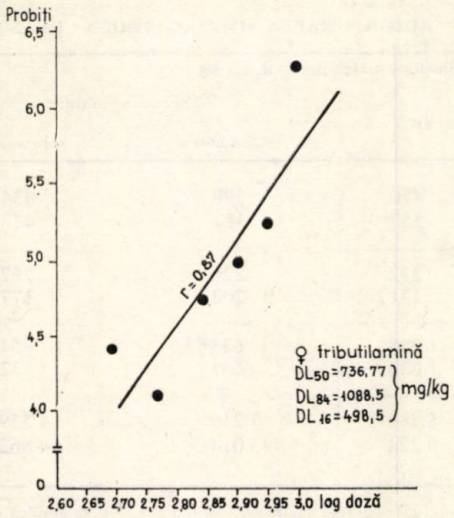


Fig. 5. DL_{50} calculat cu metoda probit.

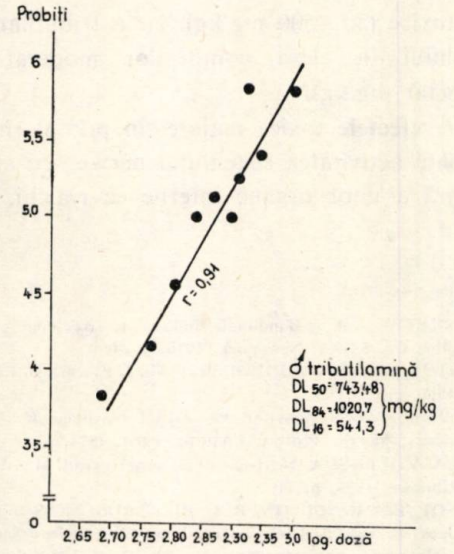


Fig. 6. DL_{50} calculat cu metoda probit.

La autopsie, animalele tratate cu di- și tributilamină prezentau aceleași aspecte macroscopice ca și în cazul monobutilaminei.

După administrarea de butanol, animalele au devenit ușor agitate, după care prezentau o activitate locomotorie tot mai înceată, cădere în decubit lateral, dispnee, apoi moartea după o perioadă mai lungă, în special la dozele mari. Animalele injectate cu butanol în doze mai mici, la început, au manifestat o activitate locomotorie înceată, cădere în decubit lateral, iar după un timp își reveneau la normal.

Toate aceste manifestări clinice, în raport cu doza administrată, traduc tulburări la nivelul sistemului nervos central, mersul ataxic relevînd leziuni ale căilor nervoase sau ale centrilor nervoși coordonatori ai mișcărilor, iar fenomenul în decubit lateral poate fi pus pe seama acțiunii narcotice a compusului asupra cerebelului.

Rezultatele obținute privind letalitatea pe lot după 7 zile de la administrarea toxicului, au fost consemnate și utilizate la calcularea statistică a valorii DL_{50} prin „metoda probit" [9]. Dreapta obținută prin metoda regresiei liniare stabilește corelația dintre cele două mărimi, logaritmul dozei (abscisă) și probiți (ordonată). Curbele doză-efect obținute la cei patru compuși testați sînt prezentate în figurile 1—8.

Rezultatele privind investigațiile acute asupra mono-, di-, tributilaminei și butanolului în administrare unică peroralâ sînt cuprinse în tabelul 1. Din tabel se poate constata o mai mare sensibilitate a șobolanilor masculi, comparativ cu femelele, pentru compusul dibutilamină.

Doza letală nu poate fi considerată o valoare absolută, motiv pentru care, în vederea unei aprecieri cît mai exacte, este indicat să se cunoască și limitele de siguranță. Cu ajutorul valorilor DL_{16} și DL_{84} s-au calculat, prin metoda nomografică [10], limitele de siguranță superioară și inferioară ale DL_{50}.

Conform clasificării toxicității substanțelor chimice, în funcție de mărimea DL_{50} [11—13], monobutilamina și dibutilamina se situează în categoria substanțelor foarte toxice (50—500 mg/kg). Tributilamina și butanolul se situează în categoria compușilor moderat toxici (500—5000 mg/kg).

Investigațiile anatomopatologice ale ficatului, rinichilor și inimii examinate după 14 zile de la injectarea mono- și dibutilaminei nu relevă modificări semnificative în structura lor, comparativ cu lotul-

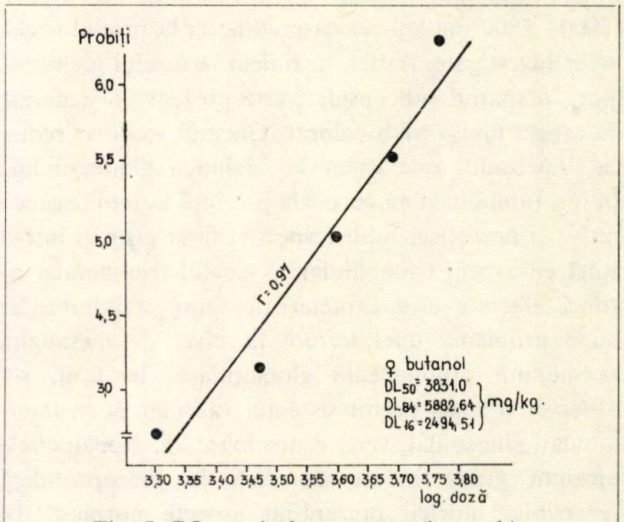


Fig. 7. DL_{50} calculat cu metoda probit.

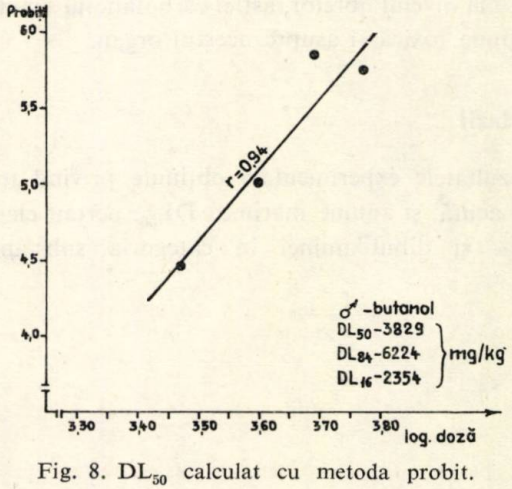


Fig. 8. DL_{50} calculat cu metoda probit.

Tabelul 1

TOXICITATEA ACUTĂ A MONO-, DI-, TRIBUTILAMINEI ŞI BUTANOLULUI ÎN ADMINISTRAREA INTRAGASTRICĂ LA ŞOBOLANI

Compusul	Sex	Administrare unică per oral, mg/kg				
		DL_{50}	DL_{16}	DL_{84}	limite de siguranţă*	
					inferioară	superioară
Monobutilamină	femele	411	360	470	390	434
	masculi	430	332	557	387	477
Dibutilamină	femele	239	209	272	226	252
	masculi	189	154	231	202	177
Tributilamină	femele	736	498	1 088	635	854
	masculi	743	541	1 020	663	832
Butanol	femele	3 831	2 494	5 882	3 219	4 559
	masculi	3 829	2 354	6 224	3 014	4 862

* Datele corespunzătoare valorilor DL_{16} şi DL_{84} au fost folosite pentru calcularea limitelor de siguranţă (statistică) prin metoda nomografică [10].

martor. Prin administrarea de tributilamină (400 mg/kg), s-au constatat o stază hepatică pe tot sistemul vascular, precum şi o distrofie hidroprotidică, iar în rinichi o stază peritubulară. Studiul anatomopatologic pe ficat, rinichi şi miocard efectuat după 14 zile de la administrarea unor doze unice de butanol (3000—3800 mg/kg) relevă modificări la nivelul organelor investigate. Astfel, în rinichi la nivelul glomerulilor, în spaţiul subcapsular, este prezent un material cu aspect hialin, slab colorat. Ghemul vascular redus ca dimensiuni este căzut în cavitatea glomerulului. În jur, tubii din zona corticală prezintă leziuni degenerative şi necrotice, tubii respectivi fiind grupaţi într-o zonă cu aspect triunghiular. Aspectul triunghiular al zonei afectate este caracteristic unui preinfarct. Se pune problema unei leziuni la nivel de mesangin, aşa-numita opsolescenţă glomerulară. În ficat, s-a observat o stază pe tot sistemul vascular port, interlobular, sinusoidal, vena centrolobulară. Hepatocitele prezintă grade reduse de distrofie hidroprotidică reversibilă, nucleii prezentînd aspecte normale. În miocard, de asemenea, se semnalează leziuni distrofice reduse la nivelul fibrelor, astfel că butanolul manifestă o acţiune toxică şi asupra acestui organ.

Concluzii

Rezultatele experimentale obţinute privind toxicitatea acută, şi anume mărimea DL_{50}, permit clasarea mono- şi dibutilaminei în categoria substanţelor foarte toxice (50—500 mg/kg), iar a tributilaminei şi butanolului în clasa compuşilor moderat toxici (500—5000 mg/kg).

Dintre efectele toxice majore, în primul rînd, este perturbată activitatea sistemului nervos, cu afectarea ulterioară a unor organe interne ca rinichi, ficat şi miocard.

Bibliografie

1. PLUNKETT, E. R. ,,Handbook Industrial Toxicology'', Chemical Publishing Co, I.N.C., New-York, 1976, p. 70.
2. STANTON, H. C. şi WOODHOUSE, F. H., J. Pharmacol. Exptl. Ther., **128**, 1960, p. 233.
3. * * * Fiche Toxicologique nr. 80, Alcool butylique, C. Morel, A., Cavigneaux, M.J.C., Protois, I.N.R.S., Paris, 1974.
4. GALEA, V. şi PREDA, N., Toxicologia unor solvenţi, Ministerul Industriei Chimice, 1976, p. 71.
5. QUINOT, E., MONCELON, B. şi MILLARDS, M., Substances toxiques dans l'air, Essai de determination d'une valeur limite calcu'ée d'exposition. Chaiers de notes documentaires nr. 97, 4°, I.N.R.S., Paris 1978, p. 547.
6. SPECTOR, W. S. ,,Handbook of Toxicology,'' I, Philadelphia şi London, 1956, p. 52.
7. IZMEROV, N. F., SANOTSKY, I. V. şi SIDOROV, K. K. ,,Toxicometric parameters of industrial toxic chemicals under single exposure''. United Nations Environment Programme. Centre of International Projects, G.K.N.T., Moscova, 1982, p. 43.
8. * * * Fişe toxicologice, Ministerul Industriei Chimice, 1981.
9. POPA, L., ARIEŞAN, M. şi POPA L. Lucrări practice de toxicologie, litografiat I.M.F. Cluj-Napoca, 1980.
10. VELEA, S. ,,Calculul nomografic în practica medicală şi farmaceutică'', Ed. Medicală, Bucureşti, 1966, p. 94.
11. ZBINDEN, G. şi FLURY-ROVERSI, M., Arch Toxicol., **47**, 1981, p. 77.
12. ROWAN, A., Acta Pharmacol. Toxicol., **52**, 1983, p. 52.
13. GOSSELIN, R. E., HODGE, H. C., SMITH, R. R. şi GLEASON, M. N. ,,Clinical Toxicology of Commercial Products. Acute Poisoning'', IV ed., Williams and Wilkins Co., Baltimore, 1976.

Intrat în redacţie: 27.VI.1984

scurte comunicări

LUCIA LENȚA, TEREZA MENDEL, IUDITA SZÜCS, MIRCEA SCLIFOS, SIMION MATEI

Scindarea legăturii n-tosil din peptide amino-protejate în prezența unor cloruri de metale tranziționale*

Una din grupele amino-protectoare utilizate la monoalchilarea aminelor sau în sinteza unor peptide este *p*-toluensulfonil (tosil). Îndepărtarea acestei grupe se poate face prin mai multe metode: reducere cu sodiu în amoniac lichid [1], reducere cu sodiu în alcooli [2], reducere prin electroliză [3], cu acid bromhidric 33% în acid acetic, în prezență de fenol [4,5]. Fenolul este folosit pentru captarea bromului rezultat în urma mai multor reacții de oxidoreducere a bromurii de tosil în prezența acidului bromhidric în exces.

Este cunoscută creșterea în ultimii ani a rolului sărurilor de metale tranziționale în diverse reacții organice, cum ar fi: dezacilări, hidrolize etc., folosindu-se săruri de Cu^{II}[6], Zn^{II}[7], Hg^{II}[8] etc. În această lucrare se prezintă utilizarea unor cloruri de tipul MCl_2 (unde M= Cu, Zn, Hg, Co, Ni) în prezența acidului clorhidric în acid acetic, la scindarea legăturii N-tosil din N-/4 (metiltosilamino) -benzoil/-L-glutamat de dietil (V.) la N-/4-(metilamino)-benzoil/-L-glutamat de dietil (VII), componenta peptidică folosită la sinteza unor antagoniști ai acidului folic, cum este Methotrexatul (medicament anticanceros) [9,10].

N-Tosilpeptida (VI) s-a sintetizat după metoda lui Santi [11,12] (schema 1), cu unele modificări, care însă nu afectează randamentele.

Astfel, tosilarea 4-aminobenzoatului de etil (I) s-a efectuat în diclormetan, piridina utilizată fiind în cantități stoichiometrice. Pentru metilarea esterului (II), acesta s-a sodat cu carborant de sodiu în metanol, la reflux, iar ca agenți de metilare s-au folosit dimetilsulfat sau benzensulfonat de metil.

De asemenea, s-a izolat tosilpeptida (VI) în stare solidă, prin triturarea produsului cleios rezultat de la sinteza peptidei (p.t. = 72—74°C).

Partea experimentală

Punctele de topire și spectrele în IR ale produșilor (II)—(VII) au corespuns cu cele indicate în literatură [11,12]. Clorurile de Cu, Ni, Co, s-au anhidrificat prin încălzire la 150—170°C sub atmosferă de acid clorhidric gazos.

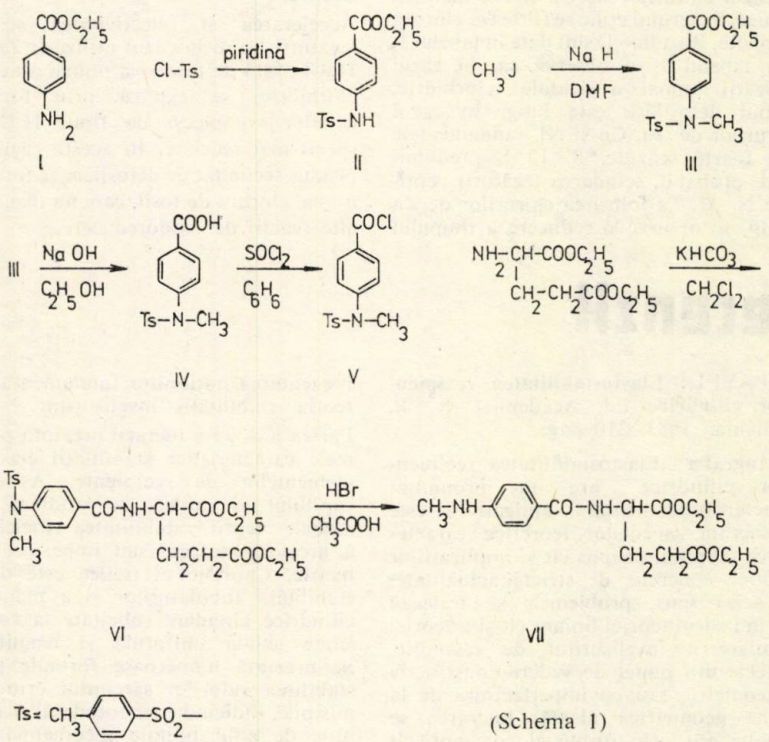
Sinteza 4-tosilaminobenzoatului de etil (II)

La o soluție de 33 g (I) (0,2 moli), în 250 ml diclormetan, răcită la 5°C, se adaugă 18 ml piridină și, sub agitare în porțiuni, 42 g (0,22 moli), clorură de tosil, astfel ca temperatura să nu depășească 10°C. Se mai agită amestecul de reacție 2 ore la 20—25°C, după care se adaugă 350 ml apă rece și suspensia formată se filtrează, se spală pe filtru cu apă și diclormetan. Rezultă 60 g (II), p.t. = 196°C, randament: 94%.

Sinteza 4-metil, tosilaminobenzoatului de etil (III)

Peste o suspensie de 48 g (II) (0,15 moli), în 280 ml metanol, la 60°C, se adaugă, sub agitare, 22,4 g carbonat de sodiu anhidru. Se refluxează amestecul până nu se mai degajă dioxid de carbon, după care se adaugă prin picurare 0,23 moli dimetilsulfat sau benzensulfonat de metil, timp de 30 min. Se continuă refluxarea 4 h, masa de reacție se răcește la 20°C și se adaugă 280 ml apă și 200 ml benzen. Se separă stratul organic, iar stratul apos se mai extrage cu benzen. Straturile organice reunite se spală succesiv cu o soluție de hidroxid de sodiu de 2% și apoi cu apă, până la *p*H neutru, după care se usucă pe sulfat de sodiu anhidru. Se concentrează la sec, iar reziduul cristalizează prin adăugare de etanol. Rezultă 45 g (III), p.t. 88—90°C (etanol), randament: 90%.

Intermediarii (IV)—(VI) s-au preparat după metoda lui Santi [12].



(Schema 1)

Detosilarea N-/4-(metil, tosilamino)-benzoil-L-glutamatului de dietil (VI). Metodă generală

În condiții anhidre, se dizolvă în 330 ml acid acetic glacial 49 g (VI) (0,1 moli) și sub agitare, se adaugă 0,3 moli clorură metalică, după care se barbotează timp de 3 h acid clorhidric gazos. Se continuă agitarea până ce prin tehnica cromatografiei pe strat subțire spotul corespunzător peptidei (VI) dispare, apoi se adaugă, în 3 porțiuni, 700 ml eter etilic anhidru, se agită amestecul de reacție și se decantează stratul superior. Peste reziduul cleios rămas se adaugă 200 ml apă și se decolorează soluția apoasă cu cărbune. Se adaugă 200 ml diclormetan și, sub agitare, o soluție de carbonat de potasiu până la *p* H = 6. Stratul organic se separă, iar stratul apos se mai extrage de 2 ori cu 50 ml diclormetan. Straturile organice reunite se usucă pe sulfat de

* Lucrare prezentată la cel de-al VIII-lea Congres național de farmacie, București, 10—12 sept. 1984.

Chim. LUCIA LENȚA, ing. TEREZA MENDEL, chim. IUDITA SZÜCS, chim. MIRCEA SCLIFOS și ing. SIMION MATEI, Institutul de Cercetări Chimico-Farmaceutice. Cluj-Napoca.

Tabelul 1
SCINDAREA LEGĂTURII N-TOSIL LA PEPTIDA VI

Nr. crt.	Agent de detosilare	moli/mol (VI)	Timp de reacție, h	Randament, %
1	HBr C_6H_5OH *	7,4 (2)	5	50—55
2	HCl **	4,0	26	46,0
3	$ZnCl_2$/HCl	3,0	6	76,0
4	$HgCl_2$/HCl	3,0	12	67,0
5	$CuCl_2$/HCl ***	3,0	7	8,0
6	$CoCl_2$/HCl	3,0	16	12,0
7	$NiCl_2$/HCl ****	3,0	10	10,5

* După metoda lui Santi [11]; * * conc. de HCl după 3 h de barbotare nu a depășit 12%; * * * numai 20% s-a solvit; * * * * numai 40% s-a solvit.

sodiu anhidru, după care solventul se îndepărtează sub vid. Peste masa cleioasă se adaugă 150 ml eter de petrol, și sub agitare cristalizează peptida (VII) p.t. 89—91°C (acetat de etil : eter de petrol 1 :1). În cazul clorurilor de Cu și Ni, înaintea adăugării eterului etilic se filtrează clorura nesolvită. Rezultatele sînt date în tabelul 1. Din tabelul 1 se observă că, în cazul utilizării numai a acidului clorhidric, timpul detosilării este lung. În cazul clorurilor de Cu, Co și Ni, randamentele sînt foarte scăzute, 8—12%, predominînd, probabil, scindarea legăturii peptidice N—C. La folosirea clorurilor de Zn și Hg, se observă o reducere a timpului de detosilare și o creștere a randamentelor cu peste 20% față de utilizarea numai a acidului clorhidric. În toate cazurile s-a observat apariția a 2—3 produși secundari prin cromatografie pe strat subțire.

Accelerarea și selectivitatea scindării legăturii N—S în cazul utilizării $ZnCl_2$ și $HgCl_2$, față de folosirea numai a acidului clorhidric, se explică prin formarea acizilor complecși de tipul $H_2[MCl_4]$, specii mai reactive. În aceste cazuri, ca produs secundar de detosilare se formează numai clorura de tosil, care nu mai suferă alte reacții de oxidoreducere.

Concluzii

S-a studiat folosirea unor cloruri de metale tranziționale de tipul MCl_2 în prezența acidului clorhidric în acid acetic, la scindarea legăturii N-tosil din N-/4-(metil, tosilamino)-benzoil/-L-glutamat de dietil. Numai $ZnCl_2$ și $HgCl_2$ sînt selective și accelerează scindarea față de acidul clorhidric liber.

Bibliografie

1. VIGNEAUD, DUV., și BEHRENS, O.K.J. Biol. Chem., **117**, 1937, p. 27.
2. HILLMANN, A. și HILLMANN, G. Z. Naturforsch., **6b**, 1951, p. 340.
3. PATAI, S. „The Chemistry of the amino group", Interscience Publishers, **1972**, p. 676.
4. PODUKA, K., RUDINGER, J. și SORM, F., Collection Czech. Chem. Commun., **20**, 1955, p. 1 174.
5. WEISBLAT, D. I., MAGERLEIN, B. J. și MYERS, D.R. J. Amer. Chem. Soc., **75**, 1953, p. 3 630.
6. ATTANASI, O., ZANATTI, F.S., BALTISTONI, P. și FOVA, G. J. Prakt. Chemie, **325**, nr. 6, 1983, p. 901.
7. ABISCH, E., și BINKERT, J. Experentia, **26**, nr. 7, 1970, p. 711; C.A. **73**, 1970. 88124 j.
8. GORNOT, S. Brevet R.D.G. nr. 96840, 1973; C.A. **80**, 1974, 83328 p.
9. WERKHEISER, W. C. J. Biol. Chem., **236**, 1961, p. 888.
10. PIPER, J. R., și MONTGOMERY, J. A. J. Org. Chem., **42**, 1977, p. 208.
11. BAKER, E. R., SANTI, D. V. și SHAPIRO, H. J. Pharm. Sci., **53**, 1964, p. 1 317.
12. SANTI, D.V. J. Heterocycl. Chem., 1967, p. 475.

Intrat în redacție: 22.IX.1984

recenzii

A. PAVEL: **Elastostabilitatea recipientelor cilindrice** Ed. Academiei R. S. România, 1983, 310 pag.

Monografia „Elastostabilitatea recipientelor cilindrice" are un pronunțat caracter fundamental — aplicativ și este consacrată aspectelor teoretice caracteristice scopului propus cît și implicațiilor practice concrete, de strictă actualitate. În acest sens, problemele se tratează atît în cadrul teoriei liniare cît și a teoriei neliniare a învelișurilor de revoluție, perfecte din punct de vedere constructiv și geometric sau cu imperfecțiuni de la forma geometrică ideală. Lucrarea se impune atît prin formă și conținut, cît și prin atenționarea celor interesați asupra dificultăților de studiere a stabilității elastice a recipientelor cilindrice și de aplicare riguroasă a rezultatelor cercetării, întrucît fiecare element constructiv constituie un unicat din punct de vedere al stabilității. Modelarea la scară naturală a defectelor de formă nu implică întotdeauna aceeași comportare la pierderea stabilității ca în faza de laborator. Numeroasele formule propuse dau posibilitatea proiectantului de a analiza critic rezultatele. Factorii de corelare a rezultatelor analitice cu cele experimentale au valori care uneori sînt interpretabile.

Partea întîi a lucrării debutează cu prezentarea noțiunilor din teoria suprafețelor, necesare dezvoltărilor ulterioare pentru învelișurile de revoluție, atît în cadrul teoriei liniare cît și a teoriei neliniare. După precizarea modalităților de rezolvare a problemelor menționate și a ipotezelor simplificatoare, se trece la prezentarea noțiunilor fundamentale din teoria stabilității învelișurilor.

Partea a doua a lucrării prezintă problemele caracteristice stabilității elastice a elementelor de recipiente. Astfel, în capitolul al doilea, se studiază, prin ambele teorii, stabilitatea inelelor și a arcelor, perfecte sau imperfecte geometric. Capitolul al treilea este dedicat stabilității tubulaturilor și a mantalelor cilindrice circulare solicitate la compresiune axială uniformă și neuniformă. Se prezintă numeroase formule pentru stabilirea valorilor sarcinilor critice admisibile, indicîndu-se, totodată, și domeniile de aplicabilitate recomandate, influența imperfecțiunilor inițiale de la forma geometrică ideală, rezultatele experimentale și indicațiile necesare pentru calculele practice.

În finalul capitolului al treilea sînt expuse relațiile pentru calculul sarcinilor critice pentru situațiile în care în elementele cilindrice sînt prezente orificii circulare, dreptunghiulare, pătrate sau eliptice. Capitolul al patrulea abordează aspecte ale stabilității elementelor cilindrice circulare drepte sub acțiunea presiunii exterioare laterale. Pe baza unui studiu bibliografic amplu, se prezintă formulele pentru calculul presiunilor admisibile critice caracteristice elementelor nerigidizate, elementelor rigidizate cu inele echidistante sau cu ortotropie constructivă. Analiza detaliată a problematicii enunțate conduce la recomandări utile pentru amplasarea inelelor de rigidizare în raport cu suprafața mediană a învelișului cilindric. Nu sînt neglijate imperfecțiunile de la forma geometrică ideală și, de asemenea, modurile de fixare a capetelor elementelor cilindrice considerate. Paginile următoare ale volumului reflectă aplicarea concretă a numeroaselor formule (Southwell, Tokugawa, Miursepp, Babițki-Kruglov, Meincke, Ramm etc.) pentru evaluarea sarcinilor critice. Tot aici, se prezintă, comparativ și relațiile existente în normativele tehnice românești.

Tabelele sintetice de prezentare a valorilor coeficienților de siguranță la stabilitate oferă posibilitatea alegerii corecte dar, în același timp, atrag atenția asupra cunoașterii cît mai exacte a manifestării în timp a sarcinilor exterioare și a comportării materialelor de construcție.

Capitolul al cincilea analizează stabilitatea tubulaturilor și a mantalelor cilindrice circulare solicitate la înconvoiere pură, la comprimare oblică sau la încovoiere sub acțiunea forțelor concentrate și a sarcinilor distribuite.

Acțiunea sarcinilor distribuite local sau concentrate asupra stabilității elementelor cilindrice este prezentată în capitolul al șaselea, în timp ce efectul solicitărilor combinate este analizat în capitolul al șaptelea.

Lucrarea se încheie cu un important număr de anexe, utile pentru calculele practice.

Impunîndu-se ca o lucrare de referință în domeniul studiat, cartea poate fi folosită de cercetători, proiectanți, fabricanți și utilizatori ai utilajelor tehnologice de tip recipient, cît și de studenții care se pregătesc în domeniul mecanic al industriilor de proces sau în domenii înrudite.

I. IATAN

noutăți pe meridiane

• conjunctură economică

Unele tendințe pe piața îngrășămintelor fosfatice

Fabricarea de îngrășăminte fosfatice datează de aproape un secol și jumătate, primii fosfați fiind fabricați în anul 1843 la Deptford în Anglia prin atacul oaselor primite de la abatoare, cu acid sulfuric. Apoi s-a trecut la atacul fosfaților naturali cu acid sulfuric. De atunci, industria de îngrășăminte fosfatice s-a extins continuu, astăzi fiind produse și consumate anual pe plan mondial peste 30 mil. t P_2O_5.

În ultimii ani, de la superfosfat s-a trecut la sortimente noi, mai concentrate, ca superfosfatul triplu și fosfatul diamonic, iar în comerțul mondial a început să circule și acidul fosforic ca materie primă de bază în producerea îngrășămintelor fosfatice.

Pînă în anii '60, principalul îngrășămînt fosfatic a fost superfosfatul simplu cu un conținut de P_2O_5 de circa 20%. La mijlocul anilor '50, a început producerea industrială pe scară largă a fosfatului diamonic, atît în Europa cît și în S.U.A. și Japonia. Cantitățile tot mai mari de fosfat diamonic, de fosfat monoamonic și de superfosfat triplu ce au început să facă obiectul comerțului internațional și care trebuiau transportate dintr-o țară în alta, sau de pe un continent pe altul, au ridicat problema găsirii unui intermediar care să poată fi transportat pe distanțe mari cu cheltuieli mai mici decît produsele finite.

În aceste condiții, s-a extins producția și consumul de acid fosforic, ajungîndu-se ca în anul 1983 producția mondială de acid fosforic să atingă circa 21 mil. t P_2O_5, din care peste 3 mil. t să fie comercializat între țări. Spre deosebire de acidul fosforic, îngrășămintele complexe care constituie îngrășămîntul cu ponderea cea mai mare utilizat în agricultură (aproape 19 mil. t P_2O_5 în 1983) nu face obiectul comerțului internațional decît în foarte mică măsură (cîteva sute de mii de tone P_2O_5 anual).

În schimb, fosfații de amoniu (cu un volum de producție mondial de circa 6 mil. t/an P_2O_5 în 1983) au pătruns în comerțul internațional, cu un volum de circa 2,8 mil. t P_2O_5 în 1983, iar superfosfatul triplu (cu un volum de producție mondial de circa 4 mil. t P_2O_5 în 1983) a pătruns în comerțul internațional cu circa 1,8 mil. t P_2O_5 anual.

În anii care urmează, se apreciază că forma cu ponderea cea mai mare în comerțul internațional de îngrășăminte fosfatice va fi acidul fosforic care va fi importat de către țările Asiei și ale Americii de Sud în cantități din ce în ce mai mari și transformat pe plan local în fosfat de amoniu sau în îngrășăminte NPK. În prezent, fosfatul diamonic și superfosfatul triplu constituie formele cele mai răspîndite sub care se comercializează îngrășămintele fosfatice pe plan internațional. Din exportul mondial de superfosfat triplu, 85% este asigurat de următoarele țări: S.U.A., Olanda, Turcia, Maroc și Tunisia, S.U.A. singură asigurînd 40% din exportul mondial. Principalii importatori de superfosfat triplu sînt R. P. Chineză, Bangladeshul și Indonezia.

În ceea ce privește fosfatul diamonic, la care numărul țărilor exportatoare este mai mare, principalii importatori sînt India, R. P. Chineză, Irakul și Pakistanul, aceste țări importînd împreună peste 55% din importul mondial de fosfat diamonic.

În perspectivă, se apreciază că superfosfatul triplu și fosfatul diamonic vor rămîne produsele predominante în comerțul mondial de îngrășăminte fosfatice solide. Superfosfatul simplu va continua să fie utilizat numai în regiunile în care solul are nevoie și de sulf. Acidul fosforic și acidul superfosforic vor cunoaște o extindere importantă, pe măsură ce țările consumatoare de îngrășăminte fosfatice și lipsite de zăcămintele proprii de fosfați naturali își vor extinde capacitățile proprii de producție de amoniac, pentru fabricarea fosfatului diamonic.

Phosph & Potas. 134/84

M.L.

Noi acțiuni de sistematizare în industria chimică vest-europeană

Pentru sistematizarea industriei de îngrășăminte chimice din Spania, care este în prezent subvenționată de stat, s-a întocmit recent un studiu pentru îmbunătățirea eficienței acesteia din care se desprind următoarele concluzii:

Acțiunea de sistematizare implică închiderea în următorii 4—6 ani a 26 de instalații, ceea ce duce la reducerea personalului cu 1 500 de salariați. Pentru modernizarea unor instalații existente și pentru construirea unor capacități de producție, sînt necesare în aceeași perioadă investiții în valoare de 156 mil. $.

La nivelul anului 1990, consumul Spaniei de îngrășăminte se apreciază că va atinge 1,05 mil. t N, sub formă de îngrășăminte azotoase, 510 000 t P_2O_5 sub formă de îngrășăminte fosfatice și 320 000 t/an K_2O. În urma sistematizării propuse, în ipoteza în care Spania intră în Comunitatea economică vest-europeană, prețul îngrășămintelor cu azot importate inclusiv transportul ar reveni în Spania cu 6% mai mare decît cel al produselor proprii, așa încît nu există riscul ca industria de îngrășăminte spaniolă să fie cunoscută de alți parteneri ai Pieței comune.

În ceea ce privește îngrășămintele fosfatice importate, acestea au prețul inclusiv transportul cu 4% mai mare decît cel rezultat din producția proprie.

În industria de îngrășăminte azotoase, urmează a fi dezafectate în perioada menționată instalații vechi de azotat de amoniu cu o capacitate de producție totală de 183 000 t/an și înlocuite cu o instalație nouă tot de azotat de amoniu cu o capacitate de producție de 116 000 t/an N, ce urmează să fie amplasată în apropiere de Valencia sau în Țara Bascilor. În industria de îngrășăminte fosfatice, se prevede închiderea mai multor instalații vechi de o capacitate totală de producție de 280 000 t/an P_2O_5 și înlocuirea lor cu o singură instalație de superfosfat triplu, de capacitate similară, dar cu o producție eficientă. Din analiza efectuată a rezultat că Spania dispune, în principal de instalații vechi, de un excelent de capacitate de 410 000 t/superfosfat, așa încît se propune închiderea a zece instalații.

În ceea ce privește producția de amoniac, se prevede menținerea ei la un nivel de 750 000 t/an, care reprezintă circa 50% din necesarul anului 1990. Instalațiile de amoniac urmează a fi modernizate. Astfel, instalația de amoniac de la Huelva aparținînd companiei ERT, precum și cea de la Cartagerea, aparținînd companiei Enfersa totalizînd o capacitate de producție de 540 000 t/an urmează să fie trecute pe gaze naturale, iar instalația de 200 000 t/an de la Puertollano urmează să treacă pe gaze de rafinărie. Celelalte instalații de amoniac de capacități mai mici de la Coruna, Malaga, Huelva și Aviles urmează să fie închise. În aceste condiții, se prevede că subvențiile guvernamentale pentru industria de amoniac se vor reduce de la 58,2 mil. $ la 18 mil. $ anual. Principalele investiții ce se vor face în industria de îngrășăminte chimice spaniolă sînt următoarele:

- 59 mil. $ pentru o nouă instalație de îngrășăminte cu azot;
- 59 mil. $ pentru modernizarea a trei instalații de amoniac existente;
- 20 mil. $ pentru instalații de superfosfat triplu;
- 15 mil. $ pentru recuperările energetice în industria de îngrășăminte.

Programul de trecere a industriei de amoniac pe gaze naturale implică și extinderea exploatărilor de zăcăminte de gaze naturale din sudul Madridului, precum și construirea unor terminale pentru gaze naturale lichefiate la Huelva și Cartagena.

Oricum, chiar în ipoteza în care acest program sever (prin numărul de instalaţii ce urmează a fi dezafectate) se va realiza subvenţiile ce urmează a fi acordate de către stat industriei de îngrăşăminte chimice din Spania urmează să fie substanţial reduse.

ECN 1157/1984

M.L.

O nouă proteină monocelulară va fi industrializată

Compania Provesta aparţinînd concernului Phillips Petroleum a anunţat recent că a început construcţia în S.U.A. a unei instalaţii industriale pentru obţinerea proteinelor monocelulare din drojdie, printr-un procedeu propriu denumit Provesteen. Instalaţia, al cărei cost este estimat la sub 20 mil. $, are un caracter experimental în ceea ce priveşte materiile prime, întrucît va folosi etanolul, metanolul, melasa şi reziduurile din industria alimentară. Capacitatea de producţie a acestor instalaţii este apreciată la circa 2 000 t/an proteine monocelulare. Ea va fi echipată cu fermentatoare continue cu capacitate de 20—25 m^3. Producţia este prevăzută a începe în luna august, instalaţia urmînd să producă atît proteine cît şi enzime. Una din aceste enzime, alcool oxidaza va fi utilizată în industria alimentară. În paralel, s-a trecut şi la proiectarea unei instalaţii cu o capacitate de producţie de 100 000 t/an proteine monocelulare, ce va fi pusă în funcţiune în anul 1987. Această instalaţie va funcţiona probabil pe melasă.

Compania Provesta a pus la punct fabricarea de proteine monocelulare în trei variante, în funcţie de materia primă folosită, şi anume:

— Provesteen P, obţinut din metanol;
— Provesteen T, obţinut din zaharuri;
— Provesteen K, obţinut din zer.

Forma T a fost acceptată pentru uz uman în numeroase state din S.U.A. Ea va fi comercializată atît pentru uz uman cît şi pentru uz furajer. Se preconizează extinderea acestui procedeu în ţările cultivatoare de trestie de zahăr din Africa, America Centrală şi de Sud şi estul Asiei.

Oricum, extinderea producţiei de proteine monocelulare este condiţionată de costul acestora, întrucît la furajarea animalelor (care este principalul consumator) acestea sînt concurate de făina de soia, care, în culturi intensive, revine la costuri atît de mici încît a înlocuit făina de peşte sau alte surse de proteine pentru furajare. Costul proteinelor monocelulare este la rîndul său condiţionat de preţul materiilor prime folosite. Normal-parafinele, folosite într-un procedeu similar de către compania ICI pentru obţinerea Pruteen-ului duc la o producţie ineficientă, datorită preţului ridicat al ţiţeiului. În măsura în care metanolul, zaharurile sau deşeurile din industrie alimentară revin la preţuri atît de mici ca proteina monocelulară obţinută să poată concura făina de soia, producţia de proteine monocelulare se va extinde. Dacă însă producţia nu se va rezolva în condiţii eficiente, vor fi necesare noi cercetări menite să reducă costul proteinelor.

ECN 1157/84

M.L.

Evoluţia producţiei şi consumului mondial de sulf şi acid sulfuric

Producţia mondială de sulf sub toate formele a atins, în anul 1 983, 50,909 mil. t, cu circa 2,8 mil. t mai puţin (respectiv, cu 5,4% mai puţin) decît în anul 1981, cînd a atins 53,830 mil. t. Producţia de sulf elementar a atins pe plan mondial în anul 1983 30,886 mil. t, cu aproape 3,1 mil. t mai puţin decît în anul 1981.

Scăderea producţiei mondiale de sulf sub toate formele şi îndeosebi a celei de sulf elementar se datoreşte, în principal, scăderii producţiei de sulf elementar, obţinut prin procedeul Frasch, în Mexic şi în S.U.A. cu circa 1,4 mil. t. În ţările socialiste, producţia de sulf sub toate formele a crescut de la 18,495 mil. t în 1981, la 18,95 mil. t în 1983, iar cea de sulf elementar, de la 9,007 mil. t, la 9,05 mil. t, în aceeaşi perioadă. În paralel cu scăderea producţiei mondiale, a scăzut consumul mondial de sulf, de la 54,767 mil. t, în 1981, la 53,713 mil. t, în 1983. În ţările socialiste, consumul de sulf a crescut de la 17,566 mil. t, în 1981, la 17,891 mil. t, în 1983, în timp ce în ţările nesocialiste, consumul a scăzut de la 37,201 mil. t în 1981, la 35,822 mil. t în 1983 datorită procesului de stagnare economică pregnant în aceste ţări.

Producţia mondială de acid sulfuric exprimat în 100% a scăzut de la 139,734 mil. t, în anul 1981, la 136,693 mil. t în anul 1983, tot ca urmare a scăderii producţiei în ţările nesocialiste, de la 97,167 mil. t, în 1981, la 92,716 mil. t, în 1983. În ţările socialiste, producţia de acid sulfuric a crescut de la 42,567 mil. t, în 1981, la 43,977 mil. t, în 1983.

În ceea ce priveşte evoluţia consumului mondial de acid sulfuric, fenomenul este similar, în sensul că acesta a scăzut de la 140,3 mil. t (din care 81,2 mil. t pentru îngrăşăminte) în 1981, la 138,5 mil. t (din care 81,0 mil. t pentru îngrăşăminte) în 1983.

Şi în acest caz, reducerea consumului de acid sulfuric se datoreşte tot ţărilor nesocialiste, unde consumul a evoluat de la 97,9 mil. t în 1981 (din care 60,2 mil. t pentru îngrăşăminte) la 94,2 mil. t, în 1983 (din care 58,2 mil. t, pentru îngrăşăminte.

Ţările socialiste şi-au sporit în aceeaşi perioadă consumul de acid sulfuric de la 42,4 mil t în 1981 (din care 21,2 mil. t pentru îngrăşăminte) la 44,3 mil. t în 1983 (din care 22,8 mil. t pentru îngrăşăminte). Preţul sulfului elementar cunoaşte o netă tendinţă de urcare, aşa cum rezultă din tabelul 1, în $/t.

Tabelul 1

	Semestrul I 1984	Semestrul al II-lea 1984	Semestrul I 1985	Condiţia de livrare
	Preţ de export			
Canada	85—87	105—110	125—130	f.o.b. Vancouver
Polonia	100—105	118—125	138—145	f.o.b. Gdansk
S.U.A.	85—95	105—110		f.o.b. U.S. Gulf
Orientul Mjlociu	94—98	116—125	142,50	f.o.b. Gulf
	Preţ de livrare:			
Porturi europene (lichid)	123—126	132—135	149,50	ex-terminal
Porturi nord-vest europene (solid)	101—108	123—125	145—155	c.&.f.
Porturi mediteraneene (solid)	102—117	125—140	147—160	c.&.f.

Sulphur 176/1985

M.L.

tehnico-științifice

Reducerea consumurilor energetice în instalațiile de acid sulfuric și de îngrășăminte complexe prin valorificarea superioară a căldurilor de reacție

Se poate spune că a trecut peste un deceniu de cînd creșterea prețurilor resurselor energetice primare (țiței, gaze naturale etc.) a generat pe plan mondial o amplă activitate de studii și cercetări axată pe reducerea consumurilor energetice în industria chimică. Progresele realizate în acest timp în industria acidului sulfuric, acidului fosforic și a îngrășămintelor complexe sînt succint redate în continuare, pe baza unei comunicări prezentate de firma de engineering Lurgi la New Delhi în India, cu prilejul unei sesiuni organizate de Asociația Producătorilor de Îngrășăminte din India.

Fabricația acidului sulfuric, mai ales cînd se pleacă de la sulf elementar, este o reacție atît de exotermă încît căldura degajată poate, în multe cazuri, să o înlocuiască pe cea furnizată de o centrală termică. Astfel, în cazul unei instalații cu o capacitate de producție de 1 000 t/zi acid sulfuric din sulf elementar, se degajă o cantitate de căldură de 2 556 J/h, echivalentă cu o putere de 63 MW, putere uzuală la termocentralele instalate, în cazul unor combinate chimice mari.

Deși obiectivul principal al unei instalații de acid sulfuric îl constituie producerea acidului, obținerea simultană de abur de înaltă presiune pentru preluarea excesului de căldură la temperaturi ridicate constituie, în prezent, o parte integrantă a oricărei instalații moderne de acid sulfuric.

Pînă în urmă cu cîțiva ani, o producție de abur de 40 at și 400°C de 1,1—1,2 t/t de acid sulfuric era apreciată ca o soluție bună în balanța energetică a instalației. Dar această producție de abur reprezintă o eficiență termică de numai 58—62% din disponibilul total de căldură degajat, restul de 38—42% fiind, în general, pierdut fie în atmosferă, fie în apa de răcire. Dintr-o analiză mai atentă, a rezultat că, din căldura reziduală nerecuperată, circa 37% se elimină prin costisitoarele sisteme de răcire a acidului, 28% în stadiul intermediar de absorbție a trioxidului de sulf, 7% în stadiul final de absorbție a trioxidului de sulf, circa 1% în circuitul de uscare a aerului și 2—3% prin gazele reziduale ce se evacuează în atmosferă. Aceste surse de căldură au făcut obiectul a numeroase studii și cercetări, iar rezultatele eforturilor depuse sînt exemplificate în continuare.

În principiu, producția de abur poate fi mărită prin reducerea pierderilor de căldură din gaze în instalația de absorbție intermediară a trioxidului de sulf. Această reducere se poate realiza folosind absorbere de tip Venturi, procedeu aplicat industrial încă de la începutul anilor '70. În aceste condiții, în instalație se introduce un nou recuperator de căldură care, în final, duce la o recuperare suplimentară de încă 10% din cantitatea totală degajată în sistem.

Pentru îmbunătățirea eficienței economice a întregii instalații, este necesară nu numai creșterea cantității de abur generat ci și a calității acestuia. Astfel, prin folosirea unor schimbătoare de căldură adecvate, se urmărește obținerea unui abur de 65 at, în loc de 40 at, situație în care gradul de recuperare a căldurii reziduale crește cu încă 6%, cheltuielile suplimentare necesare acestei recuperări suplimentare necesare fiind compensate de sporul de energie realizat, în maximum 3 ani.

În prezent, în S.U.A. se pune în funcțiune la un complex de îngrășăminte fosfatice o instalație de recuperare suplimentară a căldurii reziduale de la o instalație de acid sulfuric, sub formă de abur de 65 at la nivel de 22 MW, care acoperă pe deplin toate nevoile energetice ale platformei.

Din studiile efectuate, a rezultat că gradul de recuperare a căldurilor reziduale crește cu cît temperatura acidului sulfuric rezultat este mai ridicată. Limita de temperatură a acidului este determinată de rezistența la coroziune a materialelor folosite la absorbție și la schimbătoarele de căldură. În acest sens, în ultimii ani, s-au pus la punct numeroase tipuri constructive noi de schimbătoare de căldură, precum și materiale de construcție corespunzătoare.

Căldura reziduală astfel recuperată de la fabricarea acidului sulfuric este utilizată în cadrul instalațiilor de îngrășăminte fosfatice la concentrarea acidului fosforic, înlocuindu-se astfel aburul de joasă presiune consumat în mod uzual la concentrarea acidului fosforic.

Recuperarea căldurii de temperatură joasă din instalațiile de acid sulfuric pentru reconcentrarea acidului sulfuric rezidual a fost introdusă industrial din anul 1971 în trei instalații de superfosfat din R. F. Germania. În acest scop, se folosesc concentratoare cu tuburi Venturi, în care acidul sulfuric diluat este încălzit cu gazele reziduale calde din instalație de acid sulfuric sau amestecate cu trioxid de sulf. În aceste condiții, acidul sulfuric diluat se concentrează la 70—72%. Procedeul de concentrare cu ajutorul acestor concentratoare tip Venturi se caracterizează prin faptul că apa este evaporată la presiunea atmosferică și la o temperatură mult sub cea de fierbere a acidului sulfuric.

Un concentrator de tip Venturi cu două trepte a fost construit în 1979/80 în R. F. Germania, pentru concentrarea unui acid sulfuric de 30% provenit de la spălarea gazelor reziduale rezultate de la prăjirea piritelor. Concentratorul a fost cuplat cu o instalație de 120 t/zi acid sulfuric cu dublă cataliză și integrat din punct de vedere energetic.

Concentrarea acizilor foarte diluați apare rațională, chiar cînd se folosesc în acest scop căldurile reziduale, numai în cazul în care cu acest prilej se rezolvă și o problemă de mediu înconjurător. Cele mai economice concentrări de acid sulfuric, care implică cel mai mic consum de energie sînt cele în care concentrația acidului sulfuric se ridică de la 50 la 70%. La cele trei instalații din R. F. Germania la care s-au introdus recuperatoare de căldură în instalațiile de acid sulfuric, o parte din acidul sulfuric produs și vîndut unor terți consumatori se retrimite epuizat la producător, unde este reconcentrat la 70% și apoi folosit la fabricarea superfosfatului simplu.

În sudul Franței, la Socadur, în anul 1981, în cadrul complexului de îngrășăminte fosfatice, s-a construit o instalație integrată de recuperare a căldurii reziduale, care folosește această căldură la distilarea apei de mare în vederea obținerii unei ape dedurizate necesare alimentării generatoarelor de abur. Instalația de evaporare a apei este cuplată la o instalație de acid sulfuric de 700 t/zi cu dublu contact, folosind sulful elementar ca materie primă. Instalația de distilare a apei de mare are o capacitate de 70 t/zi apă dedurizată. Apa distilată rezultată are un conținut de săruri de maximum 3 p.p.m. Este interesant de semnalat că investiția necesară acestei instalații de recuperare a căldurii s-a recuperat din economia de energie, într-un an și jumătate. La Combinatul de Îngrășăminte Fosfatice de la Pischeldorf din Austria s-a pus în funcțiune în anul 1982 o instalație de acid sulfuric cu dublu contact cu o capacitate de producție de 400 t/zi cu recuperarea optimă a căldurii. Prin recuperarea căldurii din absorberul intermediar de trioxid de sulf (circa 26 GJ/h), acidul fosforic produs pe platformă este concentrat de la 25—28% P_2O_5 la 52—54% P_2O_5. Cantitatea totală de căldură disponibilă de la fabricația acidului sulfuric (circa 53 GJ/h) acoperă toate nevoile platformei. Astfel, la concentrarea acidului fosforic se consumă 18—23 GJ/h, la uscarea plăcilor de fosfoghips 10,5 GJ/h, la uscarea îngrășămintelor 1,1 GJ/h, la prepararea apei dedurizate 6,2 GJ/h, iar pentru încălzirea și funcționarea laboratorului a birourilor și a vestiarelor 11 GJ/h. În aceste condiții, prin recuperarea căldurii reziduale se acoperă întregul necesar de energie de temperatură joasă al platformei, iar prin folosirea turbinelor de contrapresiune și, respectiv, a aburului rezultat din acestea, pentru consumatorii de aburi de temperaturi ridicate, se asigură o independență tehnică totală a întregului complex și se reduce și consumul de energie electrică.

Utilizarea căldurilor reziduale din instalațiile de acid sulfuric este foarte dife-

rită, în funcție de nevoile locale. În Norvegia, de exemplu, căldura reziduală recuperată de la o instalație de acid sulfuric este utilizată la încălzirea apei într-o fabrică de celuloză. În Danemarca și în R. F. Germania, căldura reziduală de la instalațiile de acid sulfuric este folosită la încălzirea unor cartiere de locuințe.

Oricum, în cadrul marilor complexe pentru fabricarea îngrășămintelor fosfatice, integrarea energetică a instalației a devenit o necesitate. Astfel, pe o platformă pe care se instalează o instalație de acid superfosforic cu o capacitate de producție de 500 t/zi P_2O_5, instalația de acid sulfuric de 1 700 t/zi constituie adevărata centrală termică a platformei, întrucît debitează căldură echivalentă cu 100 MW. Un prim produs energetic debitat de instalația de acid sulfuric menționată este aburul supraîncălzit (la presiunea de 60 at și temperatura de 400°C) la un debit de 90 t/h. Circa o treime din aburul de înaltă presiune debitat este destinat acționării suflantei cu ajutorul unei turbine de contrapresiune, din care aburul evacuat la presiunea de 5 at este trimis în rețeaua de abur de joasă presiune. Restul de abur de înaltă presiune debitat de instalația de acid sulfuric (circa două treimi din cantitatea totală) este trimis la un turboalternator echipat cu o priză de ieșire la 20 at (acest abur de medie presiune deservește instalația de concentrare a acidului superfosforic) și o priză de joasă presiune (5 at) care acoperă necesarul de abur de joasă presiune al întregii platforme. Energia electrică generată de alternator este de circa 10 MW acoperă necesarul de energie electrică al întregii platforme și are și un excedent de circa 2,2 MW pe care îl debitează în rețeaua exterioară platformei.

Este de remarcat faptul că în proiectul acestei platforme este inclusă și o instalație de distilare a apei de mare cu ajutorul unui evaporator multiplu cu o capacitate de producție de 4000 m³/zi apă dedurizată pentru alimentarea generatoarelor de abur. Acest evaporator, echipat în 3 trepte, se caracterizează printr-un foarte redus consum specific de abur de joasă presiune și anume 0,15 t abur/t de apă distilată. De asemenea, acest evaporator se caracterizează și printr-un consum specific foarte redus de apă de răcire pentru condensator, și anume, de numai 15% din cel necesar unui evaporator cu simplu efect. Întrucît evaporatorul dispune de o capacitate mare, el poate funcționa discontinuu, ca un consumator tampon al aburului de joasă presiune, cu condiția ca rezervoarele de apă distilată să fie destul de mari.

Cantitatea de căldură degajată și recuperată de la absorbția intermediară și finală a trioxidului de sulf de circa 103 GJ/h este suficientă pentru concentrarea acidului fosforic de la 28% la 54% P_2O_5. Din punct de vedere economic, această concentrare este mai eficientă în trei trepte.

Un studiu similar de integrare energetică s-a efectuat și asupra unui complex de îngrășăminte fosfatice care produce 1 000 t/zi fosfat de amoniu. Energia termică este debitată de o instalație de acid sulfuric de 1 400 t/zi care produce abur de înaltă presiune în proporție de 1,25 t/t de acid sulfuric și alte cantități de căldură recuperabilă la nivel de 86 GJ/h.

Aceste cantități de căldură sînt suficiente pentru a concentra acidul fosforic de la 28% P_2O_5 la 42% P_2O_5 cît este necesar pentru fabricarea fosfatului de amoniu, precum și pentru încălzirea apelor de spălare a filtrelor.

Energia electrică generată de circa 11,3 MW acoperă necesarul platformei și creează un excedent de 3,7 MW ce este debitat în rețeaua exterioară platformei. O variantă tehnologică și mai eficientă din punct de vedere energetic pentru o instalație de 1000 t/zi fosfat diamonic constă în fabricarea acidului fosforic prin procedeul hemihidrat care permite obținerea directă a unui acid cu 42% P_2O_5. Pe această cale se obțin importante economii de energie calorică la încălzirea apei de spălare pe filtre, în comparație cu procedeul dihidrat.

În comparație cu varianta anterioară, excesul de energie electrică debitat în rețea crește, atingînd 5 MW. De altfel, în prezent, majoritatea instalațiilor de acid fosforic prin procedeul dihidrat sînt supuse modificării pentru trecerea lor la procedeul hemihidrat, tocmai pentru că aduc economii energetice ce se reflectă în costul îngrășămintelor fosfatice.

Phosph. & Potas. 132/1984

M.L.

Un nou procedeu de obținere a metanolului

În măsura în care metanolul se poate obține cu costuri mai mici (din cărbuni sau din gaze naturale), el poate deveni o materie primă interesantă pentru obținerea prin sinteză a benzinei și a motorinei fără să mai fie necesare în acest scop fracțiuni petroliere.

Pe linia reducerii costurilor de fabricație, compania vest-germană Lurgi a pus la punct un procedeu denumit „cu reformare combinată" sau procedeul „combinat", în care consumul de gaze naturale pe tona de metanol se reduce cu 8% în comparație cu procedeul convențional de reformare cu vapori.

În procedeul combinat, coloana de reformare primară cu vapori, are un volum de circa o pătrime din cea a coloanei de reformare cu vapori din procedeele convenționale și reformează circa o jumătate din gazele naturale destinate fabricației metanolului, în condiții foarte asemănătoare cu cele aplicate la fabricarea gazului de sinteză din instalațiile de amoniac, respectiv, presiuni ridicate și temperaturi relativ scăzute. Cealaltă jumătate de gaze naturale se amestecă cu gazele rezultate din coloana de reformare primară și sînt introduse într-un reformer secundar împreună cu oxigenul, unde are loc, la temperaturi ridicate, o reacție catalitică autotermică de formare a gazului de sinteză. Acesta este apoi comprimat și introdus în coloana de sinteză a metanolului, de unde rezultă metanolul brut ce se purifică prin procedeele convenționale de distilare. Oxigenul necesar reacției de reformare autotermă se produce cu ajutorul unei instalații de separare a aerului.

Cu toate că în comparație cu procedeele convenționale procedeul combinat implică obținerea oxigenului (cu un consum ridicat de energie), în ansamblu, el consumă mai puțină energie, sub formă de gaze naturale.

În tabelul următor se indică, pe tona de metanol, comparativ, consumurile specifice de materii prime și utilități realizate în procedeul convențional și în cel combinat:

	Procedeul convențional	Procedeul combinat
Gaze naturale, GJ/t	31,6	29,5
Putere instalată, kW	350	400
Raportul de compresie al compresorului de gaze de sinteză	4,4	2,2

În ceea ce privește costul instalației, el este echivalent la ambele procedee, la capacități între 1 200 și 1 400 t/zi metanol. Pentru capacități de producție mai mici, instalațiile ce folosesc procedeele convenționale sînt mai ieftine, dar pentru capacități de producție, mai mari, instalațiile ce folosesc procedeele convenționale sînt mai scumpe decît cele prin procedeul combinat. O primă instalație ce folosește procedeul combinat a fos pusă în funcțiune în S.U.A., în anul 1980, iar o a doua, cu o capacitate de producție de 2 000 t/zi, a fost pusă în funcțiune în Malaezia, în anul trecut.

Legat de aceste reduceri de costuri, compania Lurgi în colaborare cu compania Mobil Oil Corp. a studiat îmbunătățirea procedeului Mobil de obținere a benzinei din metanol, elaborînd o variantă proprie, care constă din înlocuirea celor două faze de reacții adiabatice (în care metanolul este mai întîi parțial dehidrogenat în prezența aluminei și apoi metanolul, în amestec cu dimetileterul format, sînt trecute peste un catalizator zeolitic de tip ZSM-5 pentru a fi transformat în benzină) cu o singură fază, folosind un reactor cu fascicul tubular umplut cu catalizator tip ZSM-5. Gradul de conversie a metanolului, randamentul în benzină și calitatea acesteia sînt similare cu cele obținute prin procedeul Mobil cu 2 faze. În varianta Lurgi, prin răcirea intensivă a catalizatorului (cu recuperarea căldurii) se obține și o durată mai mare de utilizare a acestuia. Valorificarea tuturor căldurilor reziduale de la această instalație, în ipoteza în care este cuplată cu o instalație de sinteză a metanolului prin procedeul combinat, asigură acoperirea necesarului propriu de energie al ambelor instalații.

Tot în ideea că un metanol ieftin poate deveni o interesantă materie primă, înlocuitoare a hidrocarburilor provenite din țiței, aceeași companie a studiat posibilitatea obținerii de olefine din metanol folosind, deocamdată, catalizatori de

fabricație curentă. Din cercetările efectuate pînă în prezent, rezultă că dintr-o tonă de metanol rezultă 53,8 kg etilenă, 210,8 kg propilenă și 91,4 kg butilenă, respectiv, 356 kg olefine în paralel cu 24,9 kg parafine C1—C4 și cu 56,5 kg hidrocarburi C5+. Desigur, în funcție de catalizatorii utilizați și de parametrii de reacție folosiți, raportul dintre produsele de reacție poate fi modificat. Astfel, compania Mobil Oil obține prin astfel de modificări fie benzină 100%, fie motorină în proporție de 80%. Motorina obținută are un indice cetanic de 68 și un punct de congelare de sub —54°C.

Utilizarea metanolului pur ca adaos în proporție de maximum 10% la benzină nu este nouă, dar nu a cîștigat prea mult teren, întrucît nu este foarte economică, așa încît producătorii de metanol au propus realizarea unui așa-numit „metanol combustibil" care este un amestec de metanol și alcooli superiori obținuți împreună cu acesta într-o singură fază și care să prezinte costuri mai mici.

La realizarea acestui nou combustibil s-au avut în vedere următoarele obiective:

— realizarea unui amestec de metanol-alcooli superiori care să nu creeze explozii de vapori în carburator;

— obținerea unui indice octanic mărit cu 2—3 unități.

Acest nou combustibil se poate produce și în actualele instalații existente de metanol de joasă presiune, prin modificarea acestora, principala modificare fiind catalizatorul de sinteză folosit și parametrii de lucru la sinteză. Cu catalizatorul convențional și la un raport între hidrogen și oxid de carbon de sub 2, în produsele rezultate, în afară de metanol, se obțin circa 15% alcooli superiori.

Din cercetările efectuate, în care au fost testați circa 20 de catalizatori diferiți, s-a ajuns la concluzia că prin modificarea compoziției catalizatorilor și a structurii acestora se poate modifica compoziția finală a amestecului de alcooli rezultați, precum și randamentul de conversie a oxidului de carbon. Catalizatorul convențional de obținere a metanolului, care permite obținerea acestuia cu un conținut de alcooli superiori de numai 500 p.p.m., cu ușoare modificări de parametri de lucru, duce la obținerea unui metanol cu 17% alcooli superiori, iar prin modificarea catalizatorului se poate ajunge la un produs cu pînă la 42% alcooli superiori. Trebuie de subliniat, de asemenea, pentru a înțelege mai bine influența parametrilor de lucru, că cu același catalizator, în condiții de lucru diferite, se poate obține un metanol cu sub 0,2% alcooli superiori.

Din aceste rezultate se desprinde concluzia că noile instalații de metanol sînt extrem de flexibile și se pot adapta ușor la cerințele pieței, producînd metanol pur, sau amestec de metanol și alcooli superiori, fără a fi necesară nici măcar schimbarea catalizatorului.

Un factor important în această flexibilitate îl constituie raportul dintre hidrogen și oxidul de carbon, conținutul în bioxid de carbon al gazului de sinteză, presiunea și temperatura acestuia.

Cu prilejul acestor cercetări, s-a stabilit că este posibilă obținerea unui amestec brut de alcooli, cu un conținut de apă de sub 0,2%, eliminîndu-se astfel purificarea și distilările azeotrope costisitoare. Pentru aceasta trebuie asigurat un conținut foarte redus de bioxid de carbon și gaz de sinteză, situație în care întreaga cantitate de apă rezultată de la formarea alcoolilor superiori reacționează cu oxidul de carbon cu formare de bioxid de carbon și hidrogen.

La un raport ușor peste unu între hidrogen și oxid de carbon, rezultă un produs brut cu 53,5% metanol, 41,9% alcooli superiori (precum și alți compuși oxigenați), 4,3% hidrocarburi C5 și 0,3% apă. Din întreaga cantitate de alcooli superiori, circa 50% sînt alcooli C2—C5 și 50% alcooli C6+.

Consumul de gaze naturale pe tona de produs, cu compoziția precizată este de 4,6 GJ. Randamentul global energetic este de 62% în comparație cu cel atins la obținerea metanolului pur prin procedeul combinat, care a atins 67%.

Toate aceste cercetări și studii duc la concluzia că pentru țările ce dețin zăcăminte importante de cărbuni sau gaze naturale și în care producția de metanol se poate realiza cu costuri foarte reduse, folosirea metanolului ca înlocuitor parțial sau total al combustibililor lichizi proveniți din petrol și destinați transportului rutier poate deveni o realitate.

Hydroc. Proc. 7/1984

M.L.

Noi tehnologii

Poluarea solului cu săruri de cadmiu, ca urmare a folosirii de îngrășăminte fosfatice ce conțin ca impurități astfel de săruri, constituie un pericol important pentru mediul înconjurător și pentru oameni, așa încît se tinde în prezent să se limiteze utilizarea fosfaților impurificați cu săruri de cadmiu, la fabricarea îngrășămintelor.

În paralel, se cercetează și posibilitatea separării acestora din roci, sau din acidul fosforic fabricat din astfel de roci. Pînă în prezent nu s-a aplicat nici un procedeu de separare a sărurilor de cadmiu în industria îngrășămintelor fosfatice, care să fie eficace și eficient.

Compania vest-germană Chemische Fabrik Budenheim a cercetat în fază de laborator și în prezent experimentează într-o instalație pilot cu o capacitate de producție de 1—2 t/an, separarea cadmiului din acidul fosforic preparat din fosfați ce conțin săruri de cadmiu.

Procedeul constă din extracția sărurilor de cadmiu din acidul fosforic, cu ajutorul unor solvenți ce se recirculă. Din datele culese pînă în prezent, rezultă că pentru aplicarea acestui procedeu la o instalație industrială de acid fosforic cu o capacitate de producție de 300 000 t/an, investițiile necesare ating circa 7 mil. $.

★

Pentru fabricarea acidului adipic compania vest-germană BASF a pus la punct un nou procedeu ce a fost experimentat într-o instalație pilot timp de mai mulți ani. Rezultatele obținute pe parcursul experimentării au permis trecerea la proiectarea unei instalații industriale cu o capacitate de producție de 60 000 t/an ce se construiește la Ludwingshafen.

Materia primă folosită în noul procedeu este o fracțiune C4 provenită de la instalațiile de cracare cu vapori de apă existente pe platforma de la Ludwigshafen. Butadiena conținută în fracțiunile C4 este supusă unui proces de carbonilare în două trepte, cu ajutorul oxidului de carbon, formîndu-se metanol și dimetilesterul acidului adipic. Acesta din urmă este apoi hidrolizat la acid adipic și metanol. Prin acest procedeu rezultă un acid adipic de mare puritate, care a fost testat la fabricarea de fibre poliamidice 66 și de rășini sintetice.

ECN 1140/1984

M.L.

Utilizarea azotului lichid pentru recuperarea vaporilor de substanțe chimice

Atunci cînd rezervoarele de depozitare sînt alimentate cu cantități mari de substanțe chimice, în special cele care au puncte de fierbere scăzute, se eliberează cantități de vapori. Pentru a recupera acești vapori s-a pus la punct o instalație care utilizează un flux rece de azot gazos pentru a produce răcirea și condensarea vaporilor. Instalația are la bază unul sau mai multe schimbătoare de căldură cu tub și manta și un rezervor pentru reținerea condensatului; de asemenea, se poate adăuga un eliminator de ceață pentru a îndepărta picăturile de lichid antrenate în fluxul de gaz care iese din instalație. Un flux de azot gazos rece se obține în partea de sus a sistemului, prin amestecarea azotului lichid cu azot gazos la temperatura ambiantă.

Cînd gazul rece trece prin tubul schimbătorului de căldură, vaporii chimici trec prin manta și condensatul curge într-un rezervor izolat sau răcit, de unde este apoi îndepărtat.

Instalația lucrează automat cu temperatura fluxului de azot gazos menținută puțin sub punctul de înghețare a substanței chimice; există numai o mică cădere de presiune de-a lungul sistemului. Instalația cînd nu se utilizează este purjată cu azot gazos uscat pînă ce temperatura ajunge la 0°C, pentru a preveni condensarea sau înghețarea umidității atmosferice.

Acest sistem este foarte convenabil în cazurile în care există disponibil azot lichid. Sistemul de refrigerare mecanic consumă mult mai multă electricitate și este estimat la un cost cu 25% mai mare decît sistemul de refrigerare cu azot; de aceea, sistemul mecanic este justificat

să se utilizeze numai în cazurile în care vaporii chimici ce urmează a fi condensați au o valoare relativ mare.

Nitrogen, nr. 151, sept. — oct. 1984, p. 40

L.B.

Un procedeu flexibil pentru fabricarea aminelor superioare

Societatea Dow Chemical a pus la punct o nouă tehnologie, care îmbunătățește controlul amestecului de produse din instalațiile de fabricare a aminelor. Societatea Dow a cheltuit 1 mil. dolari pentru „hardware" și pentru punerea la punct tehnică a procedeului la instalațiile sale de la Freeport, Texas și Terneuzen, Olanda.

Etilenaminele sînt produse de obicei prin una sau două căi, utilizînd monoetanolamină și amoniac, sau, ca în cazul Dow, printr-un procedeu bazat pe etilendiclorură. Ambele procedee au dezavantajul unei flexibilități limitate, obținîndu-se prea multă etilendiamină în amestecul de produse finale Comparativ cu procedeele convenționale, noul procedeu este mult mai flexibil, putînd să se obțină mai multe amine, solicitate pe piață, și, de asemenea, mult mai puțină etilendiamină.

Etilendiaminele sînt utilizate ca intermediari în foarte multe domenii. Diferența dintre cererea de etilendiamine și amine superioare constă în faptul că în timp ce etilendiaminele se utilizează numai pentru fabricarea fungicidelor, aminele superioare sînt utilizate în mai multe industrii, ca: textile, uleiuri lubrifiante, inhibitori de coroziune, agenți de vulcanizare, agenți activi de suprafață etc.

ECN nr. 1154, noiemb. 1984, p. 24

L.B.

Noi polimeri

Noi polimeri care pot reduce numărul de trepte la producerea aşchiilor de siliconi au fost puși la punct de Sandia National Laboratories. Materialele sînt o clasă de copolimeri de polisilani care se pot autodezvolta după expunerea la lumină ultravioletă. În plus, aceste materiale nu produc gaze toxice sau corosive.

ECN nr. 1154, noiemb. 1984, p. 27

L.B.

Procedeu de purificare

Institutul olandez TNO a pus la punct un nou procedeu de cristalizare prin răcire pentru purificarea compușilor organici, care se caracterizează printr-o capacitate de producție mai mare pe unitatea de volum, o puritate mai mare a produselor 99,9% și prin faptul că parametrii procedeului sînt independenți de mărimea instalației. Aspectele noi ale procedeului includ o schemă de curgere mică, bazată pe transportul paralel al cristalelor și al topiturii, și proiectul și exploatarea secției de separare și purificare (coloana de spălare).

Atît vasul de cristalizare, cît și coloana de spălare pot fi utilizate fie în combinație, fie separat, cînd cristalizarea are loc dintr-o topitură sau soluție. Dacă se utilizează o coloană de spălare este posibil să se îndepărteze 99% din soluția-mamă, atunci cînd se separă cristale de clorură de sodiu dintr-o soluție-mumă saturată. Acest procedeu realizează o economie importantă de energie și este foarte economic pentru purificarea materiilor prime din industria materialelor plastice. Purificarea compușilor chimici organici prin cristalizare din topitură se aplică la compușii care au puncte de topire între — 50 și + 200°C.

ECN nr. 1154, noiemb., 1984, p. 27.

L.B.

Noi zeoliți

În Japonia, cercetătorii de la Universitatea din Kyoto au pus la punct o nouă serie de catalizatori pe bază de zeoliți, care convertesc metanolul la etilenă și alte olefine, iar olefinele la benzină sintetică. Catalizatorul pe bază de ferosilicat a fost utilizat de japonezi pentru a converti amestecul de olefine obținut prin piroliza termică a combustibilului lichid la benzina de 95 octani, cu un randament de conversie de 95,6%.

ECN nr. 1157, dec. 1984, p. 17

L.B.

Fabricarea hidantoinei

Societatea Mitsui Toatsu Chemicals, prevăzînd o creștere a cererii de *L*-fenilalanină și de aminoacizi înrudiți, a construit o instalație pentru producerea a 2000 t/an hidantoină. Aceasta utilizează o nouă tehnologie, pusă la punct de societate, care folosește ca materie primă acidul cianhidric.

Hidantoina, cunoscută și ca glicoluree, poate fi convertită enzimatic la *L*-fenilalanină, partea cea mai costisitoare din substanțele de îndulcire artificiale pe bază de aspartam și, de asemenea, poate fi utilizată ca un intermediar în industria farmaceutică. Izopropilhidantoina este un intermediar penstru substanțele agrochimice. Unele lucrări recente din S.U.A. arată că hidantoina va avea avantaje economice față de materia primă rivală — acidul cinamic — la producerea *L*-fenilalaninei.

ECN nr. 1157, dec. 1984, p. 19

L.B.

Săruri care conțin fosfați utilizate în sistemele de încălzire centrală

Sărurile topite care conțin azot au fost studiate intens pentru a fi utilizate la transferul de căldură, în special, în industrie. În prezent, acest sistem de transfer de căldură prezintă interes pentru încălzirea centrală a locuințelor. Astfel, Societatea Heatways din Anglia a pus la punct un astfel de sistem, depășit, totuși, de sistemul Heatbank, pus la punct de Societatea Calor Alternative Energy, tot din Anglia. Componentul principal al sistemului Heatbank, pentru transferul de căldură, este pirofosfatul de sodiu. În acest sistem, de 80 kWh, sărurile hidratate sînt conținute în tuburi de material plastic, în cadrul unui rezervor din oțel moale; rezervorul conține, de asemenea, șase încălzitoare imersate, de cîte 3 kW, și un schimbător de căldură. Cînd energia este furnizată la sistem, sărurile care sînt în fază solidă absorb căldura și se topesc. Pe măsură ce aceste săruri topite se răcesc și se solidifică, ele eliberează căldură, care este transferată apei din sistemul central de încălzire, trecînd printr-un schimbător de căldură. Sistemul este prevăzut, în special, să înlocuiască vechile cazane încălzite cu cărbune sau cu păcură, acolo unde nu există gaz disponibil. Desigur, sistemul poate fi încălzit mai mult utilizînd energia electrică (nu din perioadele de vîrf), și căldura recuperată este utilizată cînd este necesar. Încălzitorul poate fi încărcat pînă la 90% din capacitate în 5 ore. Se prevede ca instalația să dureze 15 ani.

Phosphorus and Potassium, nr. 134, noiembrie—decembrie, 1984, p. 44.

L.B.

Recuperarea uraniului

Un nou procedeu pentru recuperarea uraniului din acidul fosforic de cale umedă potrivit pentru instalații mici a fost pus la punct de laboratorul Oak Ridge al U.S. Energy Department. Se utilizează pentru stripare un acid mult mai concentrat, pînă la 10% mol H_3PO_4, și prin îmbunătățirea cineticii reacției s-a ajuns la un procedeu mult mai economic.

Phosphorus and Potassium nr. 133, sept.—oct. 1984, p. 36

L.B.

Extracția potasiului din saramuri

În Spania a fost pus la punct un nou procedeu de extracție a potasiului din saramuri, prin obținerea unui zeolit de sodiu și potasiu. Acesta se obține prin metode convenționale din saramură artificială și silicat de aluminiu sau din alte materiale disponibile. Potasiul din produs poate fi schimbat cu alți ioni și astfel zeoliții pot fi larg utilizați în agricultură.

Phosphorus and Potassium, nr. 133, sept.—oct. 1984, p. 36.

L.B.

• cooperare - dezvoltare

Societatea Kalle o sucursală a Societăţii Hoechst, îşi va extinde capacitatea de producţie pentru pelicule propilenice la instalaţia de la Neunkirchen de la 20 000 la peste 30 000 t/an, în anul 1986. Extinderea va cuprinde o instalaţie nouă, precum şi modernizarea instalaţiilor existente, care vor costa aproximativ 65 mil. DM. Peliculele de polipropilenă ale firmei Kalle sînt vîndute sub denumirea de Trespaphan şi sînt produse printr-un procedeu de coextruzie. Se vor utiliza, în special, la ambalaje şi în industria electronică.

ECN nr. 1153, noiemb., 1984, p. 30.

L.B.

Societatea Snamprogetti—Italia a încheiat un contract pentru construirea unei instalaţii de producere a MTBE în Argentina, la Ensemada. Instalaţia va avea o capacitate de 40 000 t/an şi va produce MTBE cu o puritate de peste 99%. Produsul rafinat va conţine foarte puţine reziduuri de izobuten. Astfel, va fi posibil să fie utilizat la polimerizarea 1-butenului.

ECN nr. 1153, noiemb., 1984, p. 31

L.B.

Societatea GAF Corporation a anunţat un program de extindere în valoare de 95 mil. dolari. În prima fază, se va mări cu peste 40% capacitatea de producţie a butindiolului şi butandiolului. Butandiolul este mult utilizat pentru materiale termoplastice tehnice şi elastomeri uretanici. Alte extinderi includ: o creştere cu 30% a capacităţii de fabricare a butirolactonei, un solvent şi un material intermediar pentru agrochimie; o creştere cu 70% a capacităţii de fabricare a *n*-metilpirolidonei şi o creştere cu 45% a capacităţii de fabricare a polivinilpirolidonei reticulate, un polimer care se utlizează ca agent de limpezire a berei, vinului şi sucurilor de fructe.

ECN nr. 1153, noiemb., 1984, p. 30

L.B.

O nouă familie de solvenţi pe bază de hidrocarburi sintetice va fi pusă la punct de societatea Essochem. Produsul, iniţial denumit Actrel 400, va fi produs la Notre Dame de Gravenchon, Franţa, într-o instalaţie cu o capacitate totală de 10 000 t/an, care va intra în producţie în acest an. Actrel 400 este un solvent aromatic foarte pur, cu punct de fierbere ridicat, fără miros şi fără culoare. Proprietăţile electrice ale acestui solvent, combinate cu o densitate mai mare decît apa, fac ca el să poată fi utilizat la cablurile electrice de mare voltaj submarine. De asemenea, el va putea fi utilizat ca plastifiant pentru poliuretani şi compuşi epoxi, ca modificator, la fabricarea fibrelor carbon şi pentru alte scopuri speciale.

ECN nr. 1157, dec. 1984, p. 30

L.B.

Societatea Atochem din Franţa va investi peste 130 mil. F.F. pentru a mări producţia derivatelor cu fluor, cum sînt fluorura de viniliden-monomer, polifluorura de viniliden şi derivaţi fluoruraţi funcţionali. Instalaţiile vor fi situate în apropiere de Lyon şi vor intra în funcţiune în acest an. Fluorura de viniliden monomer este un material de bază pentru polimeri şi elastomeri fluoruraţi. Societatea a pus la punct o gamă largă de polifluoruri de viniliden (Foraflon), care cuprind atît homo-, cît şi copolimeri utilizaţi în tehnologia chimică, pentru acoperiri, vopsele, în industria cablurilor, la pelicule piezoelectrice etc.

ECN nr.1157, dec. 1984, p. 30.

L.B.

Producţia de clorură de metil din S.U.A. va fi extinsă de societatea Dow Chemical prin construirea unei instalaţii cu o capacitate de 23 000 t/an, la Freeport, Texas. Societatea prevede o creştere continuă a industriei siliconilor, unde clorura de metil este utilizată ca o materie primă de bază. Alte utilizări ale clorurii de metil sînt ca intermediar la producerea tetrametilplumbului, pentru benzină, la produsele agrochimice, farmaceutice şi ca aditivi pentru cauciuc.

ECN nr. 1157, dec. 1984, p. 31.

L.B.

Societatea B.P. Chemicals va trece la fabricarea spumelor fenolice bazate pe sistemul de răşini lichide Cellobond. Aceste spume prezintă caracteristici de izolare îmbunătăţite în comparaţie cu spumele fenolice existente şi egale sau superioare spumelor poliuretanice. Ele sînt disponibile fie sub formă de blocuri discontinue, fie sub formă de laminate continue şi se utilizează în construcţii şi în industria de construcţie a instalaţiilor de încălzire şi ventilaţie.

ECN nr. 1157, dec. 1984, p. 31

L.B.

Societatea Abu Zaabal Fertilizer and Chemical Co. din Egipt a reamenajat instalaţia sa de superfosfat simplu de la Abu Zaabal şi va produce aproximativ 80 000 t/an P_2O_5 superfosfat triplu. Reamenajările cuprind o instalaţie de alimentare complet automată, controlul automat al raportului rocă/acid la alimentare, o nouă instalaţie de spălare a gazelor efluente şi o aranjare de alimentare flexibilă a amestecătorului. Acidul fosforic va fi furnizat de o instalaţie cu o capacitate de 66 000 t/an P_2O_5 care va intra în funcţiune în acest an.

Phosphorus and Potassium, nr. 134, noiemb. — dec. 1984, p. 14.

L.B.

La M'dilla, în Tunisia, a intrat în funcţiune un nou complex de îngrăşăminte cu fosfor. Complexul, care cuprinde o instalaţie pentru producerea acidului sulfuric cu o capacitate de 495 000 t/an, o instalaţie pentru producerea acidului fosforic, cu o capacitate de 158 000 t/an P_2O_5, şi două instalaţii pentru producerea superfosfatului triplu granulat, cu o capacitate de 95 000 t/an P_2O_5, va ajunge să producă la întreaga capacitate în acest an.

Phosphourus and Potassium nr. 134, noiemb. — dec. 1984, p. 15.

B.L.

Societăţile Ocelot Industries—Calgary şi Devco—Tulsa, Oklahoma, au încheiat o convenţie pentru construirea unei instalaţii de amoniac, cu o capacitate zilnică de 400—500 t, la Kitimat. Se va utiliza hidrogenul din aburul rezidual de la instalaţia de metanol a societăţii Ocelot.

Nitrogen nr. 152, noiemb. — dec. 1984, p. 14.

L.B.

Instalaţia de clorură de amoniu şi sodă calcinată a societăţii Punjab National Fertilizers and Chemical Ltd. de la Naya Nangal a intrat în producţie. Cînd va lucra la întreaga capacitate, va fi capabilă să producă 66 000 t/an din ambele produse.

Nitrogen nr. 152, noiemb. — dec. 1984, p. 15

L.B.

În Indonezia a intrat în funcţiune instalaţia Kaltim II de amoniac/uree de la North Bontag. Instalaţia lucrează la întreaga capacitate: 1 500 t/zi amoniac şi 1 725 t/zi uree. Tehnologia şi construcţia au fost asigurate de Societatea MW Kellogg.

Nitrogen nr. 152, noiemb. — dec. 1984, p. 15.

L.B.

din țările socialiste

R. S. CEHOSLOVACĂ

Fabricarea de reactivi și chimicale fine are o tradiție veche în Cehoslovacia, reactivii săi fiind exportați în multe țări de aproape 4 decenii. Dezvoltarea producției unor noi chimicale fine și specialități a luat în ultimii ani o asemenea proporție, încît la Brno s-a înființat o nouă centrală industrială chimică, Lachema, a cincea pe lîngă cele patru centrale existente (Slovchemia, Chemopetrol, Unichem și Spofa). Noua centrală tutelează 3 mari unități, și anume: Lucebni Zavodi, de la Kolin, Fotochem, de la Hradec Kralove, și Monokrystale, de la Turnov.

Aceste întreprinderi produc chimicale fine și specialități pentru cercetare, pentru tratamente și analize medicale, pentru agricultură și pentru industria electronică. Produsele lor sînt folosite în industria optică, în comunicații, în tehnologia nucleară și a laserului, în industria materialelor plastice, în medicină, sub formă de seturi de reactivi biologici, sau ca agenți antitumorali.

La nivelul anului trecut, volumul anual al producției noii centrale Lachema a atins 3,5 mrd. coroane, cel al investițiilor 1 mrd. coroane, iar cel al exportului 500 mil. coroane. În compensație cu acest export, R. S. Cehoslovacă intenționează să importe produse chimice energointensive cum sînt amoniacul și metanolul.

În domeniul petrochimiei, în cadrul unui contract de lungă durată, în perioada 1981—1985 R. S. Cehoslovacă exportă cîte 100 000 t/an etilenă în R. D. Germană, pentru a compensa livrările de etilenă și propilenă din această țară pînă în anul 1981 (cînd la complexul petrochimic de la Litvinov, aparținînd centralei Chemopetrol, a fost pusă în funcțiune în cooperare cu compania Lummus, o instalație de piroliză de 450 000 t/an etilenă). După anul 1985, Chemopetrol va continua să exporte etilenă în R. D. Germană în schimbul importului de materii prime pentru spumele poliuretanice și pentru alte materii prime necesare industriei de sinteză organică.

Pe platforma petrochimică de la Litvinov, în afara instalației de piroliză mai sînt în funcțiune următoarele instalații: o instalație de polietilenă de mare densitate, recent extinsă la 90 000 t/an, o instalație de etilbenzen de 65 000 t/an, o instalație de etanol de 50 000 t/an și una de metanol de 100 000 t/an, o instalație de oxoalcooli de 35 000 t/an, o instalație de amoniac de 340 000 t/an, o instalație de polipropilenă de 100 000 t/an, o instalație de separare a benzenului de 120 000 t/an și una de separare a toluenului și xilenilor de 35 000 t/an, precum și o instalație de fenol de 10 000 t/an. Capacitatea de prelucrare a rafinăriei de la Litvinov este de 4,5 mil. t/an țiței. Centrala Chemopetrol produce anual 400 000 t materiale plastice.

În afară de polietilena de înaltă densitate și de polipropilena ce se realizează pe platforma industrială de la Litvinov, la Neratovice se produc anual 120 000 t policlorură de vinil iar la Kralupy 80 000 t/an polistiren. Tot pe aceeași platformă, se produc 8 000 t/an rășini acrilonitrilbutadienstirenice, precum și 70 000 t/an cauciuc butadienstirenic. Producția de rășini poliuretanice se realizează la Breclav. La Neratovice s-a pus în funcțiune anul trecut o instalație de 300 t/an polifenilenoxid utilizat în industria electrotehnică și electronică. Pentru anii 1986—1990, se preconizează punerea în funcțiune a unei alte instalații de polifenilenoxid cu o capacitate de producție de 3 000 t/an, pe baza tehnologiei proprii, materia primă necesară fiind produsă la complexul de la Litvinov.

Tot la Neratovice a început producția de rășini poliamidice în scopuri tehnice la un nivel de 1 600 t/an.

La Prerov se dezvoltă capacitatea de producție a instalației existente de bioxid de titan prin procedeul sulfat, folosind ca materie primă ilmenita din Norvegia. Această extindere de la 22 000 la 25 000 t/an va permite și realizarea unui export de circa 5 000 t/an bioxid de titan.

Instalația de fibre de viscoză de la Neratovice își dezvoltă capacitatea de la 36 000 la 40 000 t/an.

La Combinatul Petrochimic de la Litvinov, în cincinalul următor se va construi o instalație de hidrocracare cu o capacitate de prelucrare de 800 000 t/an, iar la Bratislava, la Combinatul Slovnaft, se va construi o instalație similară, pe baza unor licențe străine.

La Litvinov, pentru îmbunătățirea randamentului în etilenă și pentru trecerea la folosirea unei materii prime mai ieftine și mai accesibile, se introduce procedeul Unicracking FPP. La Bratislava, același procedeu va permite prelucrarea păcurii la motorină sau la combustibil pentru aviație.

Pe platforma industrială de la Neratovice se produc sub licență un mare număr de antidăunători, printre care:

— Thiodan 35 EC, după licența Hoechst;
— Velpar 56, Curzate MZ, Curzate K, după licența Du Pont;
— Araelex BW, Lasso N 40 EC, Roundup, după licența Monsanto;
— Dimercron 50 EC, Ridomil Z 72 WP, Ridomil plus 48 WP, Taneron 50 WP după licența Ciba — Geigy;
— Reglone, Gramoxone, Gramoxone S, Actelic 50 EC, după licență ICI;
— Super Baviron, Phosdrine 24 EC, Ripcord 20 EC și Vaztak 10 EC după licență Shell (ultimele două sînt piretroide).

În cincinalul următor, cînd valoarea investițiilor pentru industria chimică va atinge 13—14 mrd. coroane, în afara celor două noi instalații de hidrocracare, se vor construi noi capacități în sectorul producției de chimicale fine, materiale plastice, aditivi pentru industria de prelucrare a cauciucului etc.

Cel mai mare complex al industriei chimice cehoslovace este Combinatul Petrochimic Slovnaft de la Bratislava, cu 8 000 salariați și cu o producție anuală de peste 16 mrd. coroane. Capacitatea de rafinare a acestui combinat este de 10 mil. t țiței anual. El deține, de asemenea, două instalații pentru piroliză (una cu o capacitate de producție de 60 000 t/an etilenă, construită pe baza unui procedeu propriu, și a doua cu o capacitate de producție de 200 000 t/an etilenă, proiectată de Lummus), o instalație de polietilenă de joasă densitate, o instalație de polipropilenă, o instalație de etilenoxid, o instalație de fenol—acetonă, o instalație de DMT și una pentru separarea benzenului, xilenilor, etilbenzenului etc.

Centrala Slovchemia coordonează 17 întreprinderi sau institute de cercetare și un institut de proiectări și engineering. Exportul ei de produse chimice atinge 6 mrd. coroane anual.

În ceea ce privește îngrășămintele chimice, consumul Cehoslovaciei este de circa 1,7 mil. t elemente nutritive, respectiv, 258 kg/ha. Producția de îngrășăminte a Cehoslovaciei atinge 1,2 mil. t/an elemente nutritive, din care 630 000 t/an ca îngrășăminte azotoase, 360 000 t/an P_2O_5 ca îngrășăminte fosfatice și 180 000 t/an K_2O sub formă de îngrășăminte potasice. Pentru acoperirea necesarului total de îngrășăminte, Cehoslovacia recurge la importul anual a circa 500 000 t/an elemente nutritive. Majoritatea importului se realizează din Uniunea Sovietică, sărurile de potasiu fiind parțial importate din R. D. Germană.

În anul 1984, s-au importat din Uniunea Sovietică următoarele produse:

Apatită de Kola (39% P_2O_5), t	419 000
Îngrășăminte potasice (57% K_2O), t	245 000
Amonfos (50%), t	140 000
Azotat de amoniu (34% N), t	189 000
Sulfat de amoniu (20,8% N), t	77 000
Uree (46% N), t	185 000

Studii ample cu privire la necesarul de îngrășăminte chimice pentru agricultura cehoslovacă au dus la concluzia că acesta este de 280 kg/ha și trebuie atins în 1990. În cincinalul viitor, industria de îngrășăminte din Cehoslovacia nu se axează pe ideea creșterii volumului producției de îngrășăminte, ci pe îmbunătățirea calității îngrășămintelor granulate și pe creșterea ponderii îngrășămintelor lichide, întrucît acestea din urmă au costuri de producție și de distribuție mai reduse și permit o mecanizare totală la aplicarea în sol. La nivelul anului 1990, se preconizează ca ponderea îngrășămintelor lichide să atingă 40% la cele cu azot și 20—25% la cele fosfatice.

În acest scop, producția de soluții de uree—azotat de amoniu va atinge în anul acesta 110 000 t N, iar producția de îngrășăminte complexe 112 000 t/an elemente nutritive.

M.L.

documentare

CHIMIE FIZICĂ

Influența luminii asupra vitezei procesului de recombinare a particulelor atomice. În ultimii ani au căpătat o importanță crescută cercetările privind procesele fotochimice eterogene, printre care se numără și lucrările asupra fotoabsorbției și fotocatalizei pe suprafața oxizilor metalici, cu formare intermediară de radicali și atomi liberi. Cercetările întreprinse în vederea elucidării mecanismului acestor procese au arătat că viteza procesului de recombinare a atomilor liberi este determinată de accelerarea migrației superficiale a particulelor încărcate sub efectul cîmpurilor electrostatice ale defectelor ionizate, proces care ia naștere în urma expunerii la lumină a substanțelor semiconductoare.
SUHAREV, V. I. și MEASNIKOV, I. A., Kinetika Kataliz, **26**, nr. 1, ian-febr. 1985, p. 51—55.
G.G.

Corelație între constantele de cuplare $^{13}C-^{1}H$ spin-spin și valorile unghiurilor de valență la hidrocarburi. Pentru cazul hidrocarburilor saturate, autorul a găsit o corelație empirică între constanta de cuplare $^{13}C-^{1}H$ spin-spin cu o singură legătură J(C, H) și suma distorsiunilor unghiurilor de valență, $\Sigma \Delta \Theta$. Ecuația propusă dă, cu o abatere medie de 3,2 Hz, valorile $^{1}J(C, H)$ (pentru 30 puncte, dispersie de 2,7 Hz) și poate fi aplicată atît pentru atomii de carbon din metilenă, cît și pentru cei din metină. Pentru hidrocarburi ciclice nesaturate autorii propun o ecuație de ordinul doi spre a descrie relația dintre $^{1}J(C, H)$ și unghiul $C-C=C$. În cazul inelelor cu 3 și 4 membri, valoarea unghiului $H-C=C$ este corelată de curbura orbitelor electronice.
SZALONTAI, G., Magy Kém. Folyoirat, **91**, nr. 2, febr. 1985, p. 49—55.
A.W.

Aromaticitatea tridimensională a ferocenului. Compușii aromatici au sisteme conjutate, ciclice și au de obicei o geometrie plană. Încă din 1978, autorul a arătat că concepția de aromaticitate poate fi extinsă la sisteme conjugate tridimensionale. Teoria grafică a aromaticității este exactă din punct de vedere matematic, în sensul că nu se folosește nici o parametrizare în arceastă teorie. Capabilitatea ei de a prezice depinde numai de valabilitatea modelului de legături folosit. Sistemele conjugate folosite de autor pentru ferocen și compuși înrudiți au fost construite folosind cinci orbitali 3d conjugați ai fierului și orbitalii 2pz ai carbonului pentru grupele ciclopentadienil sau pentadienil. Cu asemenea sistem conjugat, ferocenul are o energie de rezonanță pozitivă datorită conjugării ciclice. El reprezintă o specie aromatică tridimensională. Calea adoptată pentru demonstrarea aromaticității reprezintă un nou principiu îndrumător în domeniul chimiei compușilor organometalici și ajută la dezvoltarea unor modele simplificate de legături pentru o varietate de compuși organometalici complecși.
AIHARA, J., Bull. Chem. Soc. Jpn., **58**, nr. 1, ian. 1985, p. 266—269.
E.B.

Formarea carbocationilor în zeoliți. Studii spectroscopice în UV—VIZ — NIR pe mordeniți. Se știe că un rol important în conversia hidrocarburilor pe catalizatori acizi îl au carbocationii. Pe suprafețele de catalizatori, spectroscopia UV—VIZ a devenit un puternic instrument pentru studiul formării carbocationilor. La adsorbția de alenă, ciclopropan, propenă, izopropanol sau acetonă pe mordeniți de diferite acidități (HM, NaHM și NaM) benzile la 310—330, 350—380, 450—480 și 560—580 nm apar în timp, începînd cu absorbțiile la frecvență înaltă. Indiferent de substrat, toate spectrele sînt cu totul similare, indicînd specii de suprafață cu structura similară. Benzile observate sînt atribuite unor carbocationi mono-, di- și polienilici formați prin protonarea adsorbaților urmată de dimerizare și oligomerizare. Viteza de formare a ionilor de carbeniu scade în ordinea alenă>propenă>ciclopropan>izopropanol>acetonă, în conformitate cu capacitatea de formare de ioni găsită inițial în soluții apoase concentrate de acid sulfuric.
FEJES, P., KIRICSI, I., FÖRSTER, H. și SEEBODE, J., Magy. Kém. Folyóirat, **91**, nr. 1, ian. 1985, p. 16—22.
A.W

Studiul interacțiunii bentonitei acide cu gelul de hidroxid de aluminiu. Natura aciditații unei bentonite-H coloidale, proaspăt preparată, și modificările sale la maturare și prin interacțiunea cu gelul de hidroxid de aluminiu au fost evaluate din titrări electrometrice. Bentonita-H proaspătă prezintă două specii acide, H_3O^+ și $Al(H_2O)_6^{3+}$. La maturare se observă suplimentar polimeri de hidroxialuminã. Interacțiunea bentonitei proaspete cu gelul de hidroxid de aluminiu produce un singur tip de aciditate. Totodată apar diferențe în spectrele de difracție a razelor X și ale temperaturilor de deshidratare și dehidroxilare obținute din analiza termodiferențială. Aceste diferențe sînt atribuite fixării hidroxialuminei în interstițiile unităților structurale ale bentonitei.
ADHIKARI, M., MADJUDMAR, M. K. și SEN, T. K., J. Ind. Chem, Soc. **61**, nr. 8, aug. 1985, p. 670—672.
T.S.

Un studiu termodinamic, cu ajutorul filtrării pe gel, cu privire la micelizarea unor agenți tensioactivi neionici în apă și în amestec apă—etanol. Pe baza constatărilor făcute că filtrarea pe gel a unor agenți tensioactivi neionici în soluții apoase dă concentrații micelare critice (cmc) mai bune decît alte metode, autorii au aplicat această metodă pentru obținerea de informații termodinamice cu privire la micelizare. Ei au studiat influența temperaturii asupra cmc la eterul hexa (oxietilen) dodecilic ($C_{12}E_6$) în apă și amestecuri apă—etanol, pentru a investiga termodinamic influența etanolului asupra micelizării. Drept gel s-a folosit Sphacryl S-200. Din variația cmc cu temperatură au fost determinate entalpiile și entropiile standard. Formarea de micele în apă și amestecuri apă-etanol este explicată prin structura lor. Din curbele de eluție a $C_{12}E_6$ de pe coloana de Sephacryl S-200, la 25°C, s-a constatat că volumul retenției micelelor și concentrația monomerului cresc cu creșterea conținutului în etanol, indicînd că micelele devin progresiv nestabile cu descreșterea mărimii lor. Cînd concentrația etanolului trece de 35% v/v, micelele dispar.
GOTO, A., TAKEMOTO, M. și ENDO, F., Bull. Chem. Soc. Jpn., **58**, nr. 1, ian. 1985, p. 247—251.
E.B.

Difuziunea apei și proprietățile mecanice în micele de polimetacrilat de 2-hidroxietil și polimetacrilat de metil. În lucrări precedente au fost prezentate prepararea și caracterizarea unor copolimeri de metacrilat de 2-hidroxietil (HEMA) și metacrilat de metil (MMA), cu care este posibil, la varierea compoziției, să se obțină matrice polimere cu gamă amplă de proprietăți mecanice și de transport. În prezenta lucrare se discută micele de polimetacrilat de 2-hidroxietil (PHEMA) și polimetacrilat de metil (PMMA). Au fost efectuate probe de adsobrție și desorbție de apă din care au fost calculați coeficienții de difuziune. Au fost studiați modulul elastic, rezistența la rupere și alungirea la rupere în funcție de conținutul de PMMA din micelă. Se conclude că micelele de PMMA și PHEMA manifestă proprietăți mult similare celor ale copolimerilor în ceea ce privește conținutul de apă adsorbită, însă proprietățile mecanice îi fac mai interesanți la aplicații unde se cer un modul mare și o rezistență la rupere mai bună.
MAGLIARESI, C., NICODEMO, L., NICOLAIS, L. și PASSERINI, P., Bul. Chim. Ind. (Milano), **67**, nr. 3, mart. 1985, p. 114—118.
E.B.

Absorbția uraniului și a bariului pe unii absorbanți. S-a stabilit că rășinile melaminoformaldehidice slab bazice se pot utiliza pentru absorbția din soluții a uraniului și a bariului. În vederea absorbției s-au folosit rășini cu diametrul mediu al granulelor pînă la 0,4 mm. Absorbția s-a efectuat din soluții de azotat de uranil sau de clorură de bariu. S-au stabilit capacitățile maxime de absorbție ale rășinii melaminoformaldehidice, care sînt de 146 μ mol/g sorbent pentru ionul uranil și de 98 μ mol/g sorbent pentru ionul de bariu.
SMIROUS, F., VERNOVIČ, B. și MIDRIAKOVA, R., Chem. Prům., 35(60), nr. 1, ian, 1985, p. 12—13.
G.G.

Compensarea căderii ohmice de potențial în cazul electrozilor de polimeri modificați. Autorii au examinat prin metoda voltametrică ciclică electrozii cu peliculă de polimer TCNO (tetracianchinodimetan) și PVF (polivinil—ferocen). Ei au constatat că existența unei căderi ohmice de potențial necompensate deformează considerabil curbele voltametrice ciclice, în cazul peliculelor de grosime medie, dacă viteza de modificare a potențialului este mai mare de 0,025 V/s. Căderea ohmică de potențial poate fi total suprimată practic cu ajutorul potențiostatului Electroflex funcționînd pe baza principiului întreruperii.

INZELT, GY., FARKAS, J. și DOBOS, L., Magy. Kém. Folyoirat, **91**, nr. 2, febr. 1985, p. 69—72.

A.W.

Fotogenerarea apei oxigenate în dispersii de soluții apoase de TiO_2. Se prezintă date care indică faptul că dioxidul de titan, în prezența unui donor ca formiatul de sodiu, provoacă o fotogenerare a H_2O_2. Totuși, în dispersiile apoase, apa oxigenată are o existență tranzitorie. Acest fapt a fost confirmat prin experiențele în care H_2O_2 a fost injectată în dispersie. Se discută cauza labilității apei oxigenate și se prezintă un mecanism posibil. Experiențele de rezonanță paramagnetică electronică, utilizînd captori de spin, relevă că fotoliza unei dispersii de TiO_2 generează radicali $\cdot OH$ în cazul absenței donorilor, în timp ce radicalii $\cdot CO_2$ apar în prezența formiatului. Aceste rezultate sînt în acord cu producerea de H_2O_2.

HARBOUR, J. R., TROMP, J. și HAIR, M. L., Can. J. Chem., **63**, nr. 1, ian. 1985, p. 204—208.

T.S.

Acțiunea olefinelor asupra descompunerii termice a propanului. 1. Studiul reacției model. Experiențele de descompunere a propanului cu randamente de conversie foarte mici, efectuate de autori în domeniul de temperatură 760—830 K au dus la o nouă rafinare a mecanismului de reacție. Ei au stabilit că raportul $V_{CH_4+C_2H_6}/V_{H_2+C_3H_6}$ caracteristic celor două canale de descompunere legate de cele două tipuri de radicali propil depinde de concentrația inițială a propanului, ceea ce se poate interpreta prin izomerizarea radicalică intermoleculară $2-\dot{C}_3H_7 + C_3H_8 \rightarrow$ $\rightarrow 1-\dot{C}_3H_7 + C_3H_8$ ce însoțește reacția de desfacere a radicalilor 2-propil: $2-\dot{C}_3H_7 \rightarrow \cdot H + C_3H_6$. Autorii au determinat parametrii Arrhenius ai raportului celor două constante de viteză de reacție: $k_7/k_6 = 10^{-5,97\pm0,34}$ exp. $(115 \pm 5{,}1$ kJ mol^{-1}/RT). mol^{-1} dm^3. Ei au constatat că extragerea de H din grupa metil, respectiv metilen, a propanului de către radicalul metil și atomul de H are loc practic, cu aceeași selectivitate. Dependența de temperatură a acestei selectivități ($x = k_{\dot{C}H_3}/k_{CH_2}$) este dată de $x\left(=\frac{k_3}{k_4}=\frac{k_1}{k_2}\right) = 10^{0,26\pm0,03}$ exp. $(7{,}91 \pm 0{,}45$ kJ mol^{-1}/RT). Pe baza ecuațiilor de viteză în condiții staționare s-a dedus interpretarea generală a ordinului de reacție aparent al descompunerii.

DOMBI, A. și HUHN, P., Magy. Kém. Folyóirat, **91**, nr. 1, ian. 1985, p. 22—26.

A.W.

Un nou model pentru fermentarea glucozei de către S. cerevisiae. Studiile cinetice sînt cheia tuturor cercetărilor cu privire la fermentări. Un model cinetic bine formulat ușurează analiza datelor și reprezintă o strategie pentru rezolvarea problemelor întîlnite în procesele de fermentări din industrie. Autorii au folosit un model cinetic simplificat, bazat mai ales pe fenomenele legate de activitatea biomasei, cu formarea produsului corelată cu biomasa existentă și viteza ei de creștere. Modelul a fost testat cu ajutorul unor date experimentale originale cu privire la fermentarea anaerobă a unui mediu cu concentrații scăzute de glucoză, folosind *Saccharomycea cerevisiae*. Această fermentare a fost aleasă drept exemplu datorită complexității ei cauzată de inhibările simultane a creșterii biomasei de către substrat și produs principal (etanol). Testele au fost efectuate cu un reactor discontinuu, cu agitare, în condiții strict anaerobe asigurate de azot. Concentrația de glucoză a fost circa 25 kg/m^3. Glucoza și etanolul au fost determinate prin curbe de calibrare folosind metode enzimatice. Concentrația de biomasă din probe a fost determinată gravimetric. Concordanța dintre curbele obținute pe bază de date experimentale și cele pe bază de date calculate este satisfăcătoare. O comparație între modelul propus și cele indicate în literatură arată că primul permite stabilirea cu mai multă ușurință a parametrilor cinetici ai modelului.

RUGGERI, B., APECCHIA, V. și GIANETTO, A., Chim. Ind. (Milano), **67**, nr. 3, mart. 1985, p. 108—113.

E.B.

Oxidarea acidului fenilfosfinic cu ioni de vanadiu(V) hidratați. Operînd în mediu apos de acid percloric și cu acid fenilfosfinic în exces s-a studiat oxidarea acidului fenilfosfinic de către ionul de vanadiu pentavalent. Reacția este de ordinul unu în raport cu concentrația vanadiului(V) și a acidului fenilfosfinic și constanta de viteză K_{obs} este definită de ecuația $K_{obs} = a + b[H^+]$. Se pare că oxidarea, atunci cînd nu este influențată de prezența acidului, se datorează reacției $VO_2^+(aq)$ cu $C_6H_5P{:}(OH)_2$, forma activă a acidului fenilfosfinic; în timp ce oxidarea influențată de acid poate fi explicată făcînd apel la o reacție între ionul $V(OH)_3^{2+}(aq)$ și forma inactivă a acidului fenilfosfinic, $C_6H_5P(O)(OH)H$. Se raportează valorile observate pentru parametrii termodinamici și de activare, asociate cu constantele **a** și **b**.

MEHROTRA, R. N., Can. J. Chem., **63**, mart. 1985, p. 663—666.

T.S.

Cinetica procesului de precipitare hidrolitică a vanadiului din soluții acidulate de decavanadat de calciu. Precipitarea hidrolitică a vanadiului constituie un proces complex, care depinde de mulți factori și pentru a cărui realizare practică este necesară cunoașterea cracteristicilor cinetice ale sistemului în care are loc reacția. S-a stabilit că precipitarea hidrolitică a vanadiului din soluții de decavanadat de calciu, $Ca_2H_2V_{10}O_{28}$, acidulate cu HCl sau H_2SO_4, la temperatura de 60—90 °C, are loc conform reacției: $5Ca^{2+} + 6H_2V_{10}O_{28} + 14H^+ = 5CaV_{12}O_{31} + 13H_2O$ și este limitată de difuziunea substanței din volumul soluției către suprafața particulelor precipitate. La grade de acidulare mai ridicate predomină reacția: $Ca^{2+} + 12VO_2^+ + 7H_2O =$ $= CaV_{12}O_{31} + 14H^+$ și precipitarea vanadiului este limitată de o reacție de ordinul unu, care are loc pe suprafața particulelor.

IVAKIN, A. A., CIUFAROVA, I. G., DOBOȘ, V. G. și BORISIUK, L. G., J. Neorg. Him., **30**, nr. 4, apr. 1985, p. 908—912.

G.G.

Parametrii cinetici ai reacției dintre fenoli și epiclorhidrină. S-a cercetat reacția fenolului, α-naftolului și hidrochinonei cu epiclorhidrina în prezența unor cantități catalitice de $(C_2H_5)_3N \cdot C_4H_9OH$, în prezența unui exces de epiclorhidrină. S-a stabilit că în aceste condiții se formează esterii 3-clor-2-oxipropilici ai fenolilor respectivi. Reacția este de ordinul unu în raport cu catalizatorul și cu componenta fenolică. S-au determinat constantele vitezelor de reacție și ale energiilor de activare.

RAGHIMOV, A. V., MAMEDOV, B. A., IZMAILOVA, C. O. ș.a., Kinetika Kataliz, **26**, nr. 1, ian. febr. 1985, p. 75—78.

G.G.

Noi catalizatori de hidrogenare. Specificitatea utilizărilor impune materiilor prime petrochimice calități foarte exigente și în consecință utilizarea unor catalizatori și sisteme de purificare foarte eficiente. Pentru hidrogenarea selectivă a hidrocarburilor acetilenice și a dienelor, prima generație de catalizatori au fost sulfurile de nichel sau nichel și wolfram, și catalizatorii pe bază de cupru pentru hidrogenarea în fază de vapori. Datorită activității reduse,

aceştia necesită temperaturi ridicate la care au loc reacţii de polimerizare datorită cărora se blochează suprafaţa catalizatorului scăzînd activitatea, selectivitatea şi viaţa catalizatorului. A doua generaţie au constituit-o catalizatorii de paladiu, metalul cu cea mai bună activitate şi selectivitate pentru hidrogenarea selectivă. Chiar şi aceştia au unele limitări în ceea ce priveşte scăderea activităţii în prezenţa unor impurităţi cu sulf, favorizarea reacţiilor de izomerizare a dublei legături şi oligomerizarea alchenelor. Utilizarea catalizatorilor bimetalici permite, prin alegerea promotorului potrivit şi a proporţiei acestuia, îmbunătăţirea performanţelor catalizatorilor de paladiu. Sînt prezentate performanţele relative în procesele de hidrogenare a fracţiunilor C_2,C_3, butadienice şi l-butenice de la cracarea cu abur.

BOITIAUX, J. P., COSYNS J. ş.a. Hydroc. Process., **64**, nr. 3, mart. 1985, p. 51—59.

T.S.

Cercetări cu privire la comportarea termică a catalizatorului acetat de zinc — cărbune activ. La fabricarea acetatului de vinil din acetilenă şi acid acetic, catalizatorul îşi pierde relativ repede activitatea, ceea ce a condus la necesitatea înlocuirii pierderilor de activitate prin ridicarea temperaturii şi schimbarea catalizatorului uzat cu unul proaspăt, la intervale de timp relativ scurte. Pe baza unor cercetări proprii cu privire la nestabilităţile termice ale sistemului de reacţie, autorii au tras concluzia că una din cauzele de dezactivare şi nestabilitate ale sistemului considerat rezidă în comportarea termică a catalizatorului $Zn(OAc)_2$-cărbune activ. Cercetarea autorilor a avut drept scop să constate experimentual modul în care se modifică complexul activ catalitic în funcţie de temperatură şi compoziţia chimică a componentelor şi influenţa posibilei acţiuni catalitice rezultate asupra sintezei acetatului de vinil. Cercetările au fost efectuate prin analiză termică şi spectrometrie de masă, pe diferite suporturi de cărbune activ, pe componenta activă $Zn(OAc)_2$ şi pe catalizatorii rezultaţi din aceste componente. S-a constatat că la ridicarea temperaturii, sistemul catalitic suferă modificări în domeniile de temperaturi (aproximative): 60—170°C — cedarea apei de cristalizare; 170—250°C — formarea acetatului bazic de zinc; 250—380°C — descompunerea acetatului bazic de zinc în ZnO, CO_2 şi acetonă şi începerea descompunerii acetatului de zinc depus pe catalizator; 380—800°C — descompunerea restului de acetat de zinc depus pe catalizator, peste 600°C dominînd reducerea ZnO la Zn; peste 800°C — trecerea zincului în stare de vapori. Pînă la circa 350°C, ZnO poate reacţiona cu acidul acetic, formînd acetat de zinc, astfel încît pînă la această temperatură nu are loc dezactivarea esenţială a catalizatorului. Peste 350°C se produce polimerizarea, respectiv descompunerea acetilenei, iniţiată de ZnO, astfel încît catalizatorul se dezactivează reversibil. Dezactivarea ireversibilă a catalizatorului concordă cu reducerea ZnO la Zn.

MÜLLER, B., ULRICH, D., GORDZIEL, W. şi KIESSLING, D., Chem. Tech. (Leipzig), 37, nr. 4, apr. 1985, p. 160—163.

E.B.

Structura şi proprietăţile catalitice ale catalizatorilor de molibden-crom pentru dehidrogenare. S-a cercetat compoziţia fazică a catalizatorilor de Mo-Cr în intervalul concentraţiilor O-100%-greut. Cr_2O_3. S-a stabilit că în domeniul concentraţiilor de 10—80% Cr_2O_3 apare compusul $Cr_2(MoO_4)_3$, format din tetraedri de MoO_4 şi octaedri de CrO_6. La conţinuturi de $Cr_2O_3 < 10$ şi $> 80\%$ — greut. sînt prezente numai fazele MoO_3 şi α-Cr_2O_3. Activitatea ridicată a catalizatorilor de Mo—Cr în reacţia de dehidrogenare a izoamilenelor pînă la izopren este legată de formarea molibdatului de crom.

PETROV, I. I., TREASUNOV, B. G. şi ELBERT, E. I., J. Prikl. Him., **58**, nr. 2, febr. 1985, p. 316—322.

G.G.

Oxidarea catalitică a bioxidului de sulf în soluţii. S-au efectuat cercetări în vederea purificării de sulf a gazelor reziduale, folosind procedeul umed — de absorbţie în medii lichide, folosind drept catalizatori ioni ai metalelor de tranziţie. S-a stabilit că oxidarea SO_2 în fază lichidă constituie un proces care decurge în mai multe trepte succesive, care includ şi reacţia dintre produs şi forma redusă de catalizator. Activitatea catalizatorilor şi caracteristicile cinetice ale procesului de oxidare depind în cea mai mare măsură de valoarea *p*H-ului soluţiei. Au fost determinaţi parametrii cinetici ai procesului de oxidare a SO_2 în prezenţa următorilor catalizatori: MnO_2, $Fe_2(SO_4)_3$ şi $CoSO_4$.

HORUNJII, B. I. şi MOTICO, S. M., J. Prikl. Him., **58**, nr. 2, febr. 1985, p. 237—242.

G.G.

Reacţie Fischer-Tropsch peste catalizatori de molibden redus obţinut din diferiţi eteropolicompuşi. Hidrogenarea catalitică a CO pentru a forma diferite hidrocarburi — reacţia Fischer-Tropsch, FT — a fost studiată în detaliu de mult timp. Se ştie că elementele din grupa a VIII-a, ca Fe, Co, Ru şi Rh, sînt foarte active pentru această reacţie. În schimb, numai puţine studii au fost efectuate pentru reacţii pe catalizatori diferiţi de metalele din grupa a VIII-a. Autorii au examinat reacţia FT peste catalizatori de molibden redus folosind eteropolicompuşi drept precursori de catalizator. Ei au constatat că acidul 12-molibdofosforic este un excelent precursor de Mo metalic, prin reductibilitatea lui şi prin faptul că dă un catalizator cu o mare arie a suprafeţei. Activitatea catalizatorului pentru hidrogenarea CO a fost cu un ordin mai mare decît cea a catalizatorilor uzuali de Mo, fiind chiar mai mare decît cea a Mo_2C, cel mai activ dintre diferiţi compuşi de molibden. Este posibil să se introducă diferiţi cationi drept aditivi, folosind sărurile lor ca molibdofosfaţi. S-a constatat că în cazul metalelor alcaline şi alcalino-pămîntoase, cationii micşorează activitatea, dar intensifică selectivitatea pentru hidrocarburile C_2—C_3, în special la formarea de olefine. Sărurile de metale tranziţionale sînt reduse mai uşor decît acidul molibdofosforic, dar activitatea lor este mai mică. Prin adăugarea unor asemenea săruri, selectivitatea metanului descreşte, ca şi la metale alcaline, dar influenţa asupra formării olefinelor nu este atît de netă. S-a găsit corelaţie între selectivitatea pentru C_1 şi selectivitatea pentru olefine, cu excepţia sărurilor unor baze tari (Na^+, K^+, Cs^+ şi Ca^{2+}). Adăugarea cobaltului este mai eficientă atunci cînd cobaltul este introdus sub formă de contraion al eteropoliacidului.

MIURA, H., ISHIGURO, H., OZAWA, M., SASAGAWA, K., SUGIYAMA, K. şi MATSUDA, T., Bull. Chem. Soc. Jpn., **58**, nr. 1 ian. 1985, p. 236—241.

E.B

CHIMIE ANALITICĂ

Caracterizarea copolimerilor utilizînd spectroscopia în UV. Se prezintă o metodă care permite interpretarea spectrelor UV ale copolimerilor care conţin stiren. Această metodă se bazează pe utilizarea moleculelor model care permit determinarea aproximativă a comportamentului cromoforilor cunoscuţi faţă de absorbţie şi pe estimarea statistică a spectrelor medii ale cromoforilor necunoscuţi. Analiza permite obţinerea directă a compoziţiei copolimerului şi evaluarea spectrelor de bază care apar datorită aranjamentelor diferite a unităţilor stiril de-a lungul lanţurilor polimerice. Se demonstrează că pentru copolimerii stiren/metacrilat de metil şi stiren/acrilonitril, se obţine o evaluare sigură a compoziţiilor. Se discută rezultatele obţinute prin interpretarea spectrelor şi se compară cu cele dobîndite plecînd de la modelele statistice ale copolimerizării.

GARCIA-RUBIO, L. H., şi RO, N., Can. J. Chem., 63, nr. 1, ian. 1985, p. 253—263.

T.S.

Studiul metodelor standardizate de măsurare prin imisiune a NO_x. Autorii au examinat trei metode discontinue sub aspectul eficacităţii absorbţiei şi al randamentului de transformare $NO_2 \rightarrow NO_2^-$. Amestecurile de dioxid de azot — aer cu compoziţia cunoscută au fost

preparate cu ajutorul unui calibrator de permeaţie, în domeniul concentraţiilor de 0,45—4,5 mg/m³. Metodele standardizate pentru determinarea concentraţiei NO_2 în aer, metoda Saltzman şi metoda Saltzman modificată asigură un randament de absorbţie de 95—100% utilizînd un singur absorber cu frită de sticlă, independent de debitul de masă al NO_2. Cu ajutorul metodei fotometrice date, NO_2 total poate fi determinat ca azotit, aşa încît aplicarea factorului Saltzman nu este justificată. În schimb, precizia metodei Griess-Ilosvay standardizată pentru determinarea în comun a $NO+NO_2$, ca poluanţi în aer, nu a fost găsită satisfăcătoare de autori, din cauza efectelor perturbante ale altor impurităţi reducătoare sau oxidante aflate în sistemul de absorbţie.

TOMCSÁNYI, L.-né şi BÓCZ, L., Magy. Kém. Folyóirat, **91**, nr. 2, febr. 1985, p. 80—88.

A.W.

O nouă metodă de determinare a punctului de opalescenţă a produselor cu un înalt grad de etoxilare. Autorul a elaborat o metodă la care indentificarea punctului de opalescenţă al produselor înalt etoxilate se face nu pe baza fracţiunii hidrofile, ci a celei hidrofobe a moleculei. Utilizînd în locul soluţiile apoase, solvenţi hidrofobi, se obţine o solubilitate dependentă de temperatură, care creşte cu scăderea restului alchilic hidrofob. Dacă fracţiunea hidrofobă este prea mare, solubilitatea este prea ridicată, ceea ce împiedică găsirea unor valori analitice exacte. Astfel, punctele de opalescenţă găsite cu solvenţi hidrofobi ne pot informa cu privire la restul alchilic din etoxilat. Un solvent corespunzător este amestecul de decalină/tetralină 7:3. La conţinuturi de grupări etoxilice de aproximativ 20—120 moli EO se obţine o distincţie netă, în sensul că diferenţa de temperatură este de aproximativ 70°C pentru acest domeniu. Fiind cu totul suficient să se identifice trepte de etoxilare de aproximativ 10 moli, metoda recomantată este corespunzătoare. Metoda permite şi o clasificare a materiei prime cu un conţinut de EO cunoscut, deoarece la acelaşi grad de etoxilare, un rest alchilic mai mare se recunoaşte prin puncte de opalescenţă mai coborîte. În articol se arată că punctul de oaplescenţă este influenţat de conţinutul de apă al etoxilaţilor. În vederea găsirii unor rezultate corecte, este indicat ca, paralel cu determinarea punctului de opalescenţă să se efectueze şi determinarea conţinutului de apă: acesta nu trebuie să depăşească 0,2%. Conţinutul de polietilenglicol nu exercită nici o infiuenţă. Experienţele făcute pe produse tehnice arată că metoda permite o diferenţiere de aproximativ ± 2°C la intervale de 10 moli EO. Se atrage atenţia asupra obligativităţii respectării măsurilor de protecţie a muncii la manipularea amestecului de decalină/tetralină.

BECK, R., Seifen-Öle-Fette-Wachse, **111**, nr. 6, 3 apr. 1985, p. 161—163 şi nr. 7, 25 apr. 1985, p. 189—192.

A.W.

Determinarea simultană a azotaţilor, azotiţilor şi carbonaţilor din amestecurile de răcire. S-a efectuat o comparaţie între metoda gravimetrică clasică şi metoda spectrală în infraroşu, utilizate pentru analiza cantitativă a amestecurilor de răcire conţinînd azotaţi, azotiţi şi carbonaţi. Analizele s-au efectuat pe un amestec de KNO_3, $NaNO_2$ şi Na_2CO_3. S-a stabilit că cele două metode dau rezultate similare din punctul de vedere al preciziei, metoda de dozare spectrală fiind mai indicată datorită simplităţii şi rapidităţii.

ŠIMEK, J., BEKAREK, V. şi FIALA, B., Chem. Prům., 35(60), nr. 1, ian. 1985, p. 19—21.

G.G.

Determinarea poluării cu cian a apelor. Scopul autorilor a fost elaborarea unui procedeu indicat pentru determinarea în serie rapidă, semiautomată, a poluării cu cian a apelor. Pe baza evaluării datelor din literatură, ei au examinat experimental mai multe metode atît pentru separarea şi concentrarea cianurilor, cît şi pentru determinarea concentraţiei de ioni cianură. A fost studiată dependenţa de diverşi parametri de stare a separării prin distilare izotermă şi pe baza experienţei dobîndite a fost elaborată o metodă simplă. Determinarea ionilor cianură a fost efectuată cu ajutorul unui analizor automat în flux continuu. Metoda fotometrică bazată pe reacţia cu acidul picric a fost adaptată pentru aparat. Metoda poate fi recomandată pentru concentraţii de peste 1 mg ioni cianură la litru. Metoda fotometrică Aldridge a fost optimizată în scopul soluţionării problemei, utilizînd tot analizorul automat în flux continuu. Metoda combinînd pregătirea prin distilare izotermă cu efectuarea automată a reacţiei Aldridge se pretează la determinarea poluării cu cianuri a apelor potabile şi a celor reziduale într-un domeniu de concentraţie a cianurii de 0,01—10 mg/l. Autorii au examinat efectul compuşilor de sulfuri şi sulfiţi, care perturbă determinarea şi propun o metodă pentru diminuarea efectului perturbant.

HANGOSNÉ-MAHR, M., PUNGOR, E., VLADIMIR, K., Magy. Kém. Folyöirat, **91**, nr. 2, febr. 1985, p. 72—79.

A.W.

Identificarea coloranţilor în agenţii de îngrijire a gurii şi dinţilor. Îngrijirea dinţilor şi a cavităţii bucale nu este numai o necesitate, cerinţă cosmetică, dar şi o măsură necesară pentru a menţine cît mai mult timp sănătatea dinţilor şi a gingiei. Industria cosmetică pune la dispoziţie în acest scop o paletă largă de agenţi de îngrijire a gurii şi dinţilor, în centrul atenţiei ne mai stînd în exclusivitate curăţirea mecanică, ci punîndu-se accentul tot mai mult pe substanţele cu acţiune chimică. După o trecere în revistă a substanţelor colorante folosite în apele de gură şi paste dentare, în articol se subliniază nevoia elaborării unor procedee indicate pentru identificarea acestor coloranţi. În partea experimentală se expun mai întîi reactivii necesari, iar care este acelaşi, atît la apele de gură, cît şi la pastele dentare apoi principiul de identificare, şi anume extracţia coloranţilor liofili cu eter de petrol şi diclormetan, urmată de separarea coloranţilor solubili în apă anionici respectiv cationici prin formare de perechi de ioni. Se dau metodele de lucru şi se arată că rezultatele găsite pe cele 11 probe de paste dentare, cinci probe de apă de gură şi o probă de agent de îngrijire a protezelor dovedesc că, cu o singură excepţie, au fost utilizate numai substanţe admise de legea privind substanţele cosmetice şi bunurile de consum din R.F.G.

LEHMANN, G., BINKLE, B. şi NIEDER, M., Seifen-Öle-Fette-Wachse, **111** (58), nr. 6, 3 apr. 1985, p. 167—169.

A.W.

CHIMIE ANORGANICĂ

Cercetarea complecşilor wolframului(VI) cu unii monoazoderivaţi pe bază de pirogalol. S-a stabilit că o serie de coloranţi azoici pe bază de pirogalol şi anilină sînt reactivi cu o mare sensibilitate în reacţiile de complexare ale wolframului hexavalent, dînd complecşi mai intens coloraţi decît reactivii azoici pe bază de pirocatechină, utilizaţi în prezent în chimia analitică. S-au stabilit condiţiile optime de complexare ale wolframului(VI) folosind reactivi pe bază de pirogalol şi anilină şi derivaţii acestora (2, 3, 4-trioxiazobenzen; 2, 3, 4-trioxi-4′-clorazobenzen ş.a.). În vederea determinărilor analitice, s-au stabilit valorile caracteristicilor spectrofotometrice ale complecşilor obţinuţi şi unele constante fizico-chimice ale acestora.

GAMBAROV, D. G., GUSEINOV, A. G. şi AIUBOVA, A. M., J. Neorg. Him., **30**, nr. 4, apr. 1985, p. 925—929.

G.G.

Sinteza şi proprietăţile hipoazotiţilor de sodiu, argint, amoniu, hidrazoniu şi guanidiniu. Au fost perfecţionate metodele de obţinere a hipoazotiţilor de sodiu şi de argint, $Na_2N_2O_2$ şi $Ag_2N_2O_2$, şi au fost sintetizaţi trei noi hipoazotiţi de amoniu $(NH_4)_2N_2O_2$, de hidrazoniu, $N_2H_6N_2O_2$, şi de guanidiniu, $(C(NH_2)_3)_2N_2O_2$. Sinteza noilor hipoazotiţi s-a realizat prin reacţia dintre soluţiile în alcool ale bazelor corespunzătoare şi o soluţie de $H_2N_2O_2$ în eter. S-au determinat următoarele temperaturi de descompunere a azotitilor obţinuţi: azotitul de sodiu 320—380²C; azotitul de argint 150—190°C; azotitul de amoniu 60—80²C; azotitul de hidrazoniu 45—80°C; azotitul de guanidiniu 100—180°C.

PICIUGHINA, I. G., ALEŞIN, V. V., SIROKOVA, G. N. şi ROSOLOVSKI, V. I., J. Neorg. Him., **30**, nr. 4, apr. 1985, p. 882—887.

G.G.

Proprietăţile de liant ale mostrelor din sistemul $CuO-V_2O_5-H_2O$ după tratare în autoclavă. Lianţii din sistemul $CuO-V_2O_5-H_2O$ fac parte dintr-o nouă categorie de lianţi cu caracteristici superioare, a căror formare are loc pe baza cristalizării vanadaţilor de diferite compoziţii, cu formula generală $E_xO_y \cdot V_2O_5 \cdot H_2O$. S-a stabilit că prin tratarea materialelor din sistemul $CuO-V_2O_5-H_2O$, la o temperatură de 441 K, presiune de 0,8 MPa, timp de opt ore, se pot obţine lianţi cu un raport variabil $CuO:V_2O_5$, cu proprietăţi deosebit de bune.

CEMODANOV, D. I., PETROVA, G. I. şi MASLIKOVA, M. A. Izv. Akad. Nauk., Neorg. Materiali, **21**, nr. 4, apr. 1985, p. 633—635.

G.G.

SUBSTANŢE PURE. SEMICONDUCTORI

Fotoconductibilitatea cristalelor p-$ZnSnP_2$ în funcţie de condiţiile de sinteză ale acestora. S-a stabilit fotosensibilitatea cristalelor de $ZnSnP_2$ şi s-au cercetat spectrele de fotosensibilitate a acestora în funcţie de condiţiile de obţinere. S-a constatat că fotosensibilitatea maximă se manifestă în cazul creşterii cristalelor de $ZnSnP_2$ prin metoda staţionară de cristalizare. În cazul aplicării acestei metode, creşterea vitezei de răcire a topiturii din care are loc cristalizarea duce la scăderea fotosensibilităţii şi a duratei de viaţă a fotogolurilor.

ABDURAHIMOV, A. A., KRADINOVA, L. V. şi RUDI, I. V. Izv. Akad. Nauk S.S.S.R., Neorg. Materiali, **21**, nr. 4, apr. 1985, p. 530—533.

G.G.

Obţinerea şi proprietăţile Ag_xTiS_2. Compusul Ag_xTiS_2 s-a obţinut pe două căi: 1. prin reacţia directă la 800—1000 K a disulfurii de titan, TiS_2, cu argintul; 2. prin încălzirea la 900—920 K a unui amestec de disulfură de titan, titan metalic şi sulf. S-a confirmat prezenţa în sistemul Ag-TiS_2 a următoarelor faze: $Ag_{0,01}TiS_2$; $Ag_{0,40}TiS_2$ şi $Ag_{0,2}TiS_2$ şi s-au determinat caracteristicile lor structurale. Pe măsură ce creşte conţinutul de argint în sistem, conductibilitatea electrică se măreşte de la 41 la 155 Cm/cm în intervalul $0 \leqslant x \leqslant 0,2$, iar la creşterea în continuare a concentraţiei argintului, se menţine practic constantă.

BUKUN, N. G., KOVALENKO, V. I. şi UKŞE, E. A., Izv. Akad. Nauk S.S.S.R., Neorg. Materiali, **21**, nr. 4, apr. 1985, p. 556—559.

G.G.

CHIMIE ORGANICĂ

Metodă de deuterare a alchenelor ciclice şi aciclice. În scopul de a transforma metoda de marcare cu deuteriu la temperaturi înalte şi în mediu acid diluat într-o tehnică generală pentru prepararea compuşilor organici deuteraţi şi tritiaţi s-au extins studiile de la compuşi aromatici la alchene ciclice şi aciclice. Reacţiile de schimb au fost efectuate cu DCl/D_2O în tuburi de Pyrex închise, la temperaturi înalte (165—280°C), în absenţa sau prezenţa decalinei drept cosolvent, cu sau fără amestecare. În general, reacţiile au decurs pînă aproape la echilibru (92—95%D). S-a obţinut un schimb complet cu randamente foarte bune pentru ciclopentan, ciclohexenă, ciclodecenă şi tetrametiletilenă. De asemenea, 1-metilciclopentena şi 1-metilciclohexena au fost deuterate cu randament bun, în timp ce cicloheptena şi ciclooctena nu au putut fi decît parţial marcate. În aceleaşi condiţii au fost tratate alchenele aciclice de la C_5-C_8.

VERSTIUK, N. H. şi TIMMIUS, G., Can. J. Chem., **63**, nr. 2, febr. 1985, p. 530—533.

T.S.

Sinteza şi studiul spectroscopic al *cis*-5,6-trimetilen-, *cis*- şi *trans*-5,6-tetra- şi pentametilen-1,3-oxazin-4-onei. Autorii au preparat derivaţi de N-metil-*cis*-5,6-trimetilen-, *cis*- şi *trans*-5,6-tetra- şi pentametilen-1,3-oxazine-4-onă prin ciclizarea aldehidică a 2-hidroxi-1-carboxamidelor aliciclice corespunzătoare. Ei au constatat că, în cursul ciclizărilor, noul centru de chiralitate C—2 se formează în toate cazurile stereospecific şi că în cursul reacţiei se formează exclusiv diastereomerii (r-5,t-2,t-6) şi (r-5,c-2,c-6). Comparînd conformaţiile determinate prin spectroscopie ^1H şi $^{13}C-RMN$ în soluţie ale N-metil- şi ale *cis*-trimetilen-, *cis*-tetrametilen- şi *cis*-pentametilen-1,3-oxazin-4-onelor nesubstituite la atomul de N s-a găsit o bună concordanţă cu datele de difracţie röntgen determinate anterior, în stare cristalină. Poziţia sterică relativă a centrului de chiralitate C—2 a fost confirmată şi prin măsurători de DNOE. S-a constatat că substituentul din poziţia 2 nu influenţează în mod substanţial conformaţia.

FÜLÖP, F., BERNÁTH, G., SOHÁR, P. şi PELCZER, I., Magy. Kém. Folyóirat, **91**, nr. 1, ian. 1985, p. 35—41.

A.W.

Hidrogenarea parţială a trigliceridelor — Stadiul actual şi recomandări privind mecanismul şi procesul. Articolul constituie o trecere în revistă critică a actualelor cunoştinţe privind atît reacţiile de hidrogenare, cît şi reacţiile de izomerizare însoţitoare. În timp ce reacţiile de hidrogenare sînt destul de bine cunoscute, cele de izomerizare sînt mai puţin elucidate, cu toate că acestea din urmă sînt predominante. O mai bună cunoaştere a chimiei fundamentale şi a etapelor de transport de masă şi de difuziune, va contribui probabil substanţial la elaborarea unor catalizatori şi procedee noi, semnificativ ameliorate. Unii catalizatori îşi vor găsi utilizări în unităţile de hidrogenare în proces continuu. Deşi produsele de hidrogenare provenite dintr-o instalaţie cu funcţionare continuă vor fi întotdeauna oarecum diferite de cele ale reactoarelor discontinue, există şanse însemnate de obţinere a unor produse îmbunătăţite cel puţin pentru unele utilizări mai importante. Pe viitor sînt de aşteptat tehnici de modificare a selectivităţii şi izomerizării într-o oarecare măsură în mod separat.

ALBRIGHT, L. F., Fette-Seifen-Anstrichmittel, **87**, nr. 4, apr. 1985, p. 140—146.

A.W.

Polimerizarea cationică a 1,3-dioxolanului şi 1,3-dioxepanului. S-a studiat polimerizarea cationică a 1,3-dioxolanului şi 1,3-dioxepanului pentru a prepara intermediari în vederea obţinerii unor copolimeri. Sărurile hexafluoroantimoniat de carbeniu, care sînt buni iniţiatori pentru polimerizarea tetrahidrofuranului, nu au dat rezultate satisfăcătoare în cazul acestor acetali. Folosirea anhidridei acidului triflic, alt iniţiator bun pentru tetrahidrofuran, permite controlul masei moleculare a poliacetalilor formaţi. S-a încercat obţinerea bloc copolimerilor din doi acetali ciclici, preparînd mai întîi un poliacetal cu unul din monomeri şi adăugînd apoi al doilea acetal ciclic. Copolimerul obţinut prezintă o distribuţie statistică a celor doi monomeri datorită reacţiilor de transacetilare. Copolimerii grefaţi sînt obţinuţi în acelaşi mod prin reacţia dintre polidioxolan, purtătorul unui centru activ pe lanţul polimeric, şi polistiren.

REIBEL, L. C., DURAND, C. P. şi FRANTA, E., Can. J. Chem., **63**, nr. 1, ian. 1985, p. 264—269.

T.S.

Ocurenţa, biosinteza şi importanţa biologică a acizilor graşi cu catena ramificată. Acizii graşi cu catena ramificată reprezintă componente ale lipidelor, larg răspîndiţi în toate clasele de mamifere, printre care şi în mamifere. Acizii graşi cu catena ramificată, care se găsesc în natură, diferă prin poziţia (aproape de grupa carboxil sau metil, centrală), modul (aciclic, ciclic) şi numărul (mono, poli) ramificărilor. Biosinteza are loc pornind de la precursori ramificaţi, prin ramificare în cursul alungirii catenei de acid gras sau prin transformarea acizilor graşi neramificaţi. În urma ramificării, se modifică considerabil proprietăţile fizico-chimice, în special temperatura de tranziţie de fază a lipidelor conţinînd acizi graşi ramificaţi. Articolul are 139 de referinţe bibliografice.

NUHN, P., GUTHEIL, M. şi DOBNER, B., Fette-Seifen-Anstrichmittel, **67**, nr. 4, par. 1985, p. 135—140.

A.W.

Sinteza vitaminei K şi a coenzimei Q prin cuplarea unor reactivi Grignard cu fosfat alilic. Recent, autorii au comunicat că esteri fosfatici ai unor alcooli alilici primari, ca geraniolul sau nerolul, alilează o varietate de reactivi Grignard în poziţia α, cu păstrarea stereochimiei dublei legături alilice. Ca o aplicare a acestei reacţii de cuplare, au fost realizate sintezele chinonelor biologic active vitamina A şi coenzima Q. Vitamina A a fost sintetizată prin cuplarea Grignard a poliprenil-dietil-fosfaţilor cu bromură de 1,4-dimetoxi-3-metil-2-metil-magneziu, cînd rezultă hidrochinonă-dimetil-eteri poliprenilaţi, cu randamente ridicate. Reacţia decurge regioselectiv, cu menţinerea stereochimiei. Sinteza precursorilor coenzimei Q se face în mod similar, prin cuplarea bromurii de 2,3,4,5-tetrametoxi-6-metilfenil-magneziu cu poliprenilfosfaţi. Au fost sintetizate în modul acesta cîteva exemple de vitamină A şi precursori de coenzimă Q avînd o catenă poliprenilică de lungime şi steriochimie diferite. Avantajele metodei prezentate sînt: regioselectivitate foarte mare şi izomerizarea dublei legături alilice neglijabilă; randamente excelente; condiţii blînde de reacţie; operaţiuni experimentale simple.

ARAKI, S., SATO, T., MIYAGAWA, H. şi BULSUGAN, Y., Bull. Chem. Soc. Jpn., 57, nr. 12, dec. 1984, p. 3523—3525.

E.B.

Sinteza unor 3-amino-5H-pirido-[4,3-b]indoli, γ-carboline carcinogene. A fost realizată sinteza totală a unor γ-carboline carcinogene, anume 3-amino-1,4-dimetil-5H-pirido [4, 3-b] indolul (1) şi 3-amino-1-metil-5H-pirido [4, 3-b] indolul (2). Metoda de sinteză constă în ciclizarea, catalizată acid, a acizilor 2-acetamido-3-(2-indolil) alcanoici, dehidrogenarea acestora la γ-carbolincarboxilaţi, conversia grupei ester la grupă carboxil şi apoi la grupă amino, printr-o transpoziţie Curtius. Alte metode cuprind termoliza 2-(1-benzotriazolil)-3,6-dimetil-2-piridinamine, pentru sinteza lui 1, şi condensarea 3-acetilindol-2-acetonitrilului, cu amoniac pentru sinteza lui 2. Au fost stabilite structurile celor două γ-carboline. A fost realizată şi sinteza 2-acetamido-3-(2-indolil) alcanoaţilor de etil din acetamidomalonat de dietil şi săruri cuaternare de amoniu ale 2-[1-(dimetilamino)alchil] indolilor. Noile căi pentru sintezele π-carbolinelor 1 şi 2, mutagenice, sînt eficiente şi folositoare pentru prepararea unor cantităţi mari din aceşti compuşi, necesare pentru testări carginogenice.

AKIMOTO, H., KAWAI, A. şi NOMURA, H., Bull. Chem. Soc. Jpn., 58, nr. 1, ian. 1985, p. 123—230.

E.B.

Omologi naturali ai gramicidinei S.2.Sinteza gramicidinei S—2 şi a gramicidinei S—3. Recent, autorii au găsit că gramicidina S naturală, un antibiotic peptidic, este formată din cel puţin trei componente: gramicidina S—1, componentul major, cu structura cunoscută, şi două componente minore, anume gramicitina S—2, *ciclo*(-Val-Orn-Leu-D-Phe-Pro-Abu-Orn-Leu-D-Phe-Pro-), şi gramicidina S—3, *ciclo* (-Abu-Orn-Leu-D-Phe-Pro-Abu-Orn-Leu-D-Phe-Pro-). Cercetarea proprietăţilor acestor două componente a necesitat sintetizarea lor, deoserece izolarea din amestec a compuşilor puţin abundenţi în produsele naturale depinde de tehnica HPLC (cromatografia de lichide de înaltă performanţă). Sinteza constă în prepararea precursorilor antibioticilor printr-o combinare a metodei „reţinere în soluţie" cu metoda uzuală în fază lichidă, cînd rezultă decapeptide liniare, care sînt trecute apoi în peptide ciclice prin reacţie cu clorhidrat de 1-etil-3-(3-dimetilaminpropil) carbodiimidă şi 1-hidroxibenzotriazol. Antibioticele sintetizate au fost identice cu cele naturale, din punctul de vedere al analizei HPLC şi activităţii de antibiotic. Conformaţia ciclului gramicidinei S—2 şi cea a gramicidinei S—3 seamănă cu conformaţia ciclului gramicidinei S—1. Activităţile antibiotice ale celor trei gramicidine faţă de unele microorganisme seamănă de armenea între ele.

NOZAKI, S. şi MURAMATSU, I. Bull. Chem. Soc. Jpn., 58, nr. 1, ian. 1985, p. 331—335.

E,B.

Structura şi fragmentarea ionilor $C_5H_{11}O^+$ formaţi prin ionizare chimică. Utilizînd ionii H_3^+, N_2H^+, HCO^+ şi D_3^+ ca ioni reactivi, s-au examinat spectrele de masă prin ionizare chimică cu transfer de protoni în cazul a 11 izomeri $C_5H_{10}O$. Din combinarea rezulatelor obţinute din spectrele de masă prin ionizare chimică cu cele furnizate de studii prin marcare cu izotopi şi cu ioni metastabili s-au putut elucida principalele căi de fragmentare a ionilor $C_5H_{11}O^+$ formaţi şi, de asemenea, dependenţa lor de structura precursorilor. Prin studii de disocieri induse de ciocniri au fost identificate 9 structuri stabile distincte de ioni $C_5H_{11}O^+$; 3-metil butanona protonată şi 2,2-dimetilpropanalul protonat, se transformă uşor unul într-altul printr-o transpoziţie pinacolică-retropinacolică.

HEADLEY, J. V. şi HARRISON, A. G., Can. J. Chem, 63, nr. 3, mart. 1985, p. 609—618.

T.S.

INGINERIE CHIMICĂ

Distilarea simulată şi determinarea masei moleculare prin cromatografie de gaze şi aplicaţia lor la caracterizarea unor fracţiuni industriale de hidrocarburi. Deoarece determinarea masei moleculare medii, respectiv a repartiţiei maselor moleculare, necesită timp şi are erori, autorii au stabilit o metodă pentru stabilirea masei moleculare pe cale de cromatografie de gaze. În acest scop, cu ajutorul unui amestec etalon format din *n*-parafine cu lungimi de catene de 5 pînă la 40 atomi de carbon, a fost calibrată dependenţa timpului de reţinere a maselor moleculare, la anumite condiţii de analiză. Pe baza acestor curbe etalon a fost calculată apoi repartiţia masei moleculare după acelaşi algoritm ca şi curba de fierbere. Cu indicaţiile cu privire la masa moleculară medie şi la punctul de fierbere mediu pot fi apoi caracterizate fracţiunile industriale de hidrocarburi. Atît factorul de caracterizare *K* cît şi densitatea *d* pot fi reprezentate grafic ca funcţii ale celor doi parametrii. Curbele corespunzătoare au fost modelate prin polinoame, pentru a se putea face o evaluare a datelor obţinute prin cromatografie de gaze. Indicaţii cu privire la carbonul legat aromatic, neftenic şi parafinic, din amestecuri de hidrocarburi, pot fi obţinute cu ajutorul metodei *n-d-M*. Pe lîngă masa moleculară şi densitate, mai este necesară şi cunoaşterea indicelui de refracţie.

BITTRICH, H. H., FELDHAUS, R. şi LIEBERT, J., Chem. Tech. (Leipzig), 37, nr. 4, apr. 1985, p. 164—165.

E.B.

Perspectivele electrolizei la temperatură ridicată a vaporilor de apă şi definirea unei referinţe standard pentru căldura cerută de proces. A fost studiată electroliza apei la temperatură ridicată cu celule solide. Pentru evaluarea performanţei unei celule electrochimice pentru scindarea vaporilor de apă la temperatura ridicată a fost necesară definirea unei energii de referinţă standard. Autorul propune drept standard de referinţă pentru procesul global de transformare a căldurii, prin energie electrică, în energia chimică înmagazinată ca hidrogen, cererea de căldură electrotermică neutră (ElectroThermoNeutral Heat Demand, ETNHD). Aceasta reprezintă suma de f.e.m.x $2F$ corespunzînd la variaţia funcţiei de energie liberă Gibbs, ΔG, împărţită printr-un factor 0,35 (luat curent ca factor de eficienţă standard pentru conversia căldurii în electricitate) plus căldura care trebuie înlocuită pentru a menţine temperatura de lucru la o valoare constantă. ETNHD este deci căldura minimă cerută de o reacţie, lipsită de supravoltaj, de scinderea vaporilor de apă ca să se desfăşoare la temperatură constantă, într-un analizor ce lucrează în condiţii adiabatice ideale, cu recuperarea completă a conţinutului de căldură de la hidrogen şi oxigen. Sînt discutaţi unii parametrii care influenţează eficienţa şi se dau indicaţii cu privire la stadiul actual al cercetărilor şi perspective de viitor din acest domeniu, incluzînd şi aspecte economice.

BARBI, G. B., Ing. Chim. Ital, 21, nr. 1—3, ian-mart. 1985, p. 1—5.

E.B.

Calcularea rectificărilor unor amestecuri multicomponente cu ajutorul metodei Semi-Tray-by Tray ca model de exactitate flexibilă. La evaluarea şi optimizarea structurilor de sisteme la rectificarea unor amestecuri multicomponente se foloseşte un număr mare de variante posibile, bazate de premise simplificatoare. De aceea, la evaluarea şi optimizarea variantelor de structură, metodele scurte au fost înlocuite treptat prin metode detaliate, mai exacte. S-a propus să se calculeze rectificările unor amestecuri multicomponente cu ajutorul metodei cu absorbţie şi factori de stripare. Metoda „Semi-Tray-by-Tray", dezvoltată de Ohmura şi Kasahara, o metodă modificată de absorbţie şi stripare, foloseşte avantajele şi minimilizează dezavantajele metodelor detailate, exacte, şi cele ale metodelor scurte în ceea ce priveşte exactitatea, posibilităţile de rezolvare a diferitelor probleme, capacitatea de înmagazinare şi durata pentru calculare. Ea poate fi aplicată ca model de exactitate flexibilă pentru calculele de proiectare şi simulare. Pe baza consumului de energie poate fi evaluată localizarea optimă a alimentării coloanei. Evaluarea structurilor sistemelor la rectificarea unor amestecuri multicomponente a fost explicată luînd ca exemplu etapa de rectificare la clorurarea benzenului.

NICHT, J. şi MÜLLER, W., Chem. Tech. (Leipzig), 37, nr. 4, apr. 1985 p. 146—149.

E.B.

Transferul de masă în pachete de umpluturi. Noua familie de umpluturi, dezvoltată în contrast cu dispunerea întîmplătoare a elementelor de umplutură clasice în coloane, necesită o bună concordanţă cu dimensiunile coloanei şi un aranjament ordonat sau structurat. Aceste umpluturi structurate prezintă performanţe foarte atractive, mai ales datorită raportului mic dintre căderea de presiune şi numărul talerelor teoretice de separare. Firmele producătoare nu furnizează metode de prezicere a performanţelor lor. Studiul transferului de masă în condiţiile distilării a permis să se stabilească faptul că relaţiile care se aplică la curgerea în contracurent în coloane tubulare pot fi adaptate la comportarea contactării lichid/vapori în pachete de umpluturi.

BRAVO, J. L., ROCHA, J. A. şi FAIR, J. R., Hydroc. Process., 64, nr. 1 ian. 1985, p. 91—95.

T.S.

Forţe de acţionare a circulaţiei în sisteme de circuit-bloc. Temperaturi şi densităţi diferite ale lichidului în diversele părţi ale circuitului-bloc al unei garnituri inelare de alunecare generează un curent de circulaţie, a cărui forţă de acţionare se numeşte efect de termosifon (TS). În articol se arată cum căldura formată în garnitura inelară de alunecare are o influenţă asupra curentului de circulaţie şi acţionează asupra echilibrului dintre forţa de antrenare şi rezistenţa conductei. În comparaţie cu efectul de TS se examinează în continuare forţa de acţionare a unui filet de transport montat pe garnitura inelară de alunecare. Cu ajutorul unui program de calcul dat se poate studia influenţa parametrilor determinanţi într-un caz individual.

TRINKEL, H., Chem. Ind., 108, (XXXVII), nr. 4, apr. 1985, p. 238—242.

A.W.

Dinamica procesului de absorbţie a vaporilor de apă pe absorbanţi cărbunoşi. Folosind o instalaţie model, s-au determinat caracteristicile fundamentale ale proceselor de absorbţie şi de desorbţie ale vaporilor de apă pe cărbune. Au fost determinate etapele proceselor şi s-au dedus ecuaţiile care permit calculul utilajelor pentru instalaţiile de uscare pe cărbune.

FIŞER, R. I., KISAROV, V. M., MONCEARJ, E. M. ş.a., J. Prikl. Him., 58, nr. 2, febr. 1985, p. 254—258.

G.G.

Mecanismul de deplasare a unui curent difazic în aparate cu talere perforate înclinate. În vederea intensificării unor procese hidromecanice şi de uscare a materialelor granulate, s-a studiat mecanismul de funcţionare a unui aparat cu talere înclinate perforate, care nu acopereau total secţiunea dreptunghiulară a reactorului. În aparatul cercetat s-a făcut uscarea clorurii de potasiu granulate, cu conţinut variabil de apă. De asemenea, aparatul s-a folosit drept răcitor într-un sistem difazic material solid-gaz. Au fost deduse ecuaţiile care descriu mecanismul de deplasare a curentului difazic şi care pot fi folosite pentru proiectarea unor aparate similare.

KIRSANOV, V. A., DONAT, E. V., KRAVCIK, V. E. şi AVDEEV, S. D. Izv. Vissih Ucebn. Zavadenie, Him. i. Him. Tehnol, 28, nr. 3, mart. 1985 p. 102—105.

G.G.

Cu privire la distribuţia timpului de şedere a particulelor în paturi fluidizate cu reacţie gaz-solid. Cunoaşterea repartiţiei timpului de şedere a solidului şi a gazului în reactoare cu pat fluidizat are deosebită importanţă deoarece: randamentul şi selectivitatea reacţiilor sînt determinate de spectrul timpului de şedere a solidului şi gazului; din forma curbei timpului de şedere se pot deduce intensitatea amestecării şi anomaliile de curgere; pentru reacţii izoterme de ordinul unu, conversia poate fi calculată în prealabil din spectrul timpului de şedere şi cinetica procesului; măsurătorile timpului de şedere dau o parte din parametrii modelari necesari pentru modelarea matematică a reactoarelor cu pat fluidizat. În articol se discută măsurătorile pentru repartiţia timpului de şedere a particulelor într-un pat fluidizat cu gaz, într-o singură treaptă, cu şi fără reacţie, gaz-solid. Drept trasor s-a folosit clorura de litiu. Repartiţia empirică a timpului de şedere poate fi aproximată satifăcător cu modelul cu difuziune, respectiv modelul cu celule, cu un parametru. S-a constatat că timpul de şedere a fazei solide este influenţat mult de reacţia gaz — solid, ea conducînd la un efect de clasare, care este premisa decisivă pentru realizarea unei calităţi suficient de egală a activatului.

KLOSE, E. şi HESCHEL, W., Chem. Tech. (Leipzig), 37, nr. 4, apr. 1985, p. 149 –152.

E.B.

Probleme de formarea modelelor la reactoare industriale cu pat fix. În articol sînt discutate o serie de greutăţi şi probleme care se ivesc cînd trebuie introduse modele matematice pentru calcularea unor reactoare cu pat fix din industrie. Pe lîngă problematica descrierii folositoare a reacţiei chimice, la realizările în practică se întîlnesc de obicei patru domenii diferite de probleme. Ele sînt lămurite în articol pe bază de exemple. Este vorba de: influenţa împiedicării transportului de masă şi căldură în granula de catalizator, în special la o reacţie complexă; relaţia dintre transportul radial de căldură şi profilul radial al fluxului şi acţiunea ei asupra desfăşurării temperaturii în tuburi cu umplutură, cu şi fără generare de căldură prin relaţie; problema sesizării cu ajutorul modelului a modificărilor de activitate a catalizatorului în timpul acţiunii lui; problema trecerii la scară superioară („scale-up") la reactoare tubulare cu pat fix, adică realizarea unor condiţii identice de funcţionare în şi în afara tuturor tuburilor. Toate aceste probleme determină comportarea reactoarelor tubulare cu pat fix.

EIGENBERGER, G. şi RUPPEL, W., Chem. Ing. Tech. 57, nr. 3, mart. 1985 p. 181—190.

E.B.

Principiile proiectării cristalizoarelor. Proiectarea cristalizoarelor are drept scop realizarea unui produs cu calitatea dorită, adică cu puritatea şi mărimea particulelor urmărite, cu eficienţă economică şi cu formare de creste cît mai redusă. Înainte de proiectarea unui cristalizor

trebuie lămurit dacă acesta va funcţiona continuu sau discontinuu. Apoi cristalizorul trebuie să răspundă la o serie de cerinţe, cum sînt: potrivirea şi controlarea suprasaturării în cristalizor; amestecarea conţinutului din cristalizor; suspendarea conţinutului. Pe lîngă potrivirea suprasaturării şi tipul de construcţie al cristalizorului are influenţă asupra formării germenilor. S-a constatat că randamentele spaţiu-timp pot fi realizate optim printr-o suspensie completă realizată prin amestecare suficientă. Prin bilanţul atît al fluxului de masă şi cel de căldură cît şi prin bilanţul densităţii particulelor se obţine o imagine a corelaţiilor principiale la cristalizare. În special prin alegerea unui timp optim de şedere se poate obţine un produs cu calităţi dorite. Proprietăţile sistemului de substanţe influenţează mărimea medie a particulelor. Aici trebuie făcută o diferenţă între proprietăţile mecanice ale solidului şi proprietăţile fizico-chimice sau cinetice ale solidului şi ale soluţiei.

MERSMANN, A. şi KIND, M., Chem.-Ing.-Tech., **57**, nr. 3, mart. 1985, p. 190—200.

E.B.

Unele posibilităţi de inovaţie în aparatura de agitare. Se arată că principalele modalităţi de îmbunătăţire a eficienţei agitatoarelor mecanice pot fi: 1. modificarea paletelor la tipurile standardizate de agitatoare; 2. crearea unor noi tipuri de agitatoare mecanice; 3. modificarea aranjamentului geometric al agregatului de agitare. Modalităţile de mai sus au fost experimentate într-un reactor de agitare de mare viteză, prevăzut cu un singur agitator. Se dau schemele modificărilor constructive şi ecuaţiile care definesc caracteristicile hidrodinamice ale agitatoarelor experimentate.

MEDEK, J., KLOHNA, J. şi HRZBAN, K., Chem. Prům., 35, (60), nr. 2. febr. 1985, p. 61—66.

G.G.

PETROL. PETROCHIMIE

Recuperarea sulfului din gazele sărace în instalaţii Claus. Instalaţiile Claus pentru recuperarea sulfului sînt adaptate pentru cele mai diverse situaţii în care hidrogenul sulfurat trebuie transformat în sulf elementar. Încărcarea instalaţiei poate fi schimbată între 100% şi mai puţin de 5% din capacitatea sa şi suplimentar pot fi prelucrate amestecuri gazoase conţinînd alţi compuşi cu sulf (gaz acid). De asemenea pot fi prezente în alimentare hidrocarburi, amoniac şi acid cianhidric, în concentraţii ridicate, fără a afecta calitatea sulfului. Asemenea alimentări sînt limitate numai de surplusul necesar de aer deoarece oxigenul rezidual şi dioxidul de sulf format în gazul adiţional este compensat de hidrogenul sulfurat din curentul principal. Conţinutul de hidrogen sulfurat în alimentare poate varia între 100 şi 5%. Un mare avantaj în îmbunătăţirea produsului, mărirea capacităţii sau reducerea investiţiei îl constituie utilizarea adaosului de oxigen în aer.

FISCHER, H., Hydroc. Process., **64**, nr. 4, apr. 1985, p. 79—81.

T.S

Transformarea directă a H_2S în S. Procesul LO—CAT reţine hidrogenul sulfurat din fluxul gazos şi îl transformă direct în sulf. Se utilizează soluţii diluate de fier, menţinut în soluţie de agenţi chelaţi organici. În prezenţa hidrogenului sulfurat, fierul este redus la ioni feroşi rămînînd astfel în soluţie, în timp ce sulful îndepărtat sub forma unei suspensii poate fi separat prin decantare. Soluţia catalitică este regenerată cu aer; *p*H-ul este menţinut în domeniul 8-8,5. Procesul are loc la temperatura ambiantă, putînd fi folosit la orice presiune. Prezenţa în gaze a O_2, CO_2, NH_3, COS, mercaptani şi cea mai mare parte din hidrocarburi, nu afectează soluţia. Prin acest procedeu pot fi tratate gazele naturale, gazele asociate, gazele de rafinărie, gazele acide, CO_2 etc.

HARDISON, L. C., Hydroc. Process., **64**, nr. 4, apr. 1985, p. 70 — 71.

T.S.

Un nou procedeu de obţinere a timolului. Se propune un procedeu de obţinere a timolului prin alchilarea *m*-crezolului cu propenă în prezenţa unui complex catalitic BF_3—*m*-crezol, la presiune atmosferică şi 120°C. Produsele secundare, izomeri ai timolului sau derivaţi conţinînd două grupări izopropilice, sînt izomerizate şi, respectiv, disproporţionate în vederea transformării în timol. Randamentul pe o trecere este 53% faţă de propenă şi 63,9% faţă de *m*-crezol. Se apreciază că acest proces permite reducerea costului de producţie şi elimină formarea apelor reziduale prin recircularea completă a catalizatorului.

ITO, K. şi YAMAMOTO, S., Hydroc. Process, **64**, nr. 4, apr. 1985, p. 115—117.

T.S.

COROZIUNE

Modificări ale obiectului induse de fascicolul de electroni la utilizarea microscopiei electronice cu baleiaj şi a microanalizei cu fasciul de electroni în studiul coroziunii. Interpretări eronate ale procesulor de coroziune se pot datora următorului efect: stratul de contaminare cu aproximativ 95% C) produs de acţiunea fasciculului de electroni împiedică decaparea, aşa încît este atacată porţiunea înconjurătoare a eşantionului şi nu domeniul examinat. Se prezintă cîteva metode şi dispozitive pentru suprimarea acestei contaminări,ca, de exemplu, reducerea densităţii de curent a fasciculului,a duratei iradierii şi a presiunii parţiale a componentelor organice în gazul rezidual al vidului, încălzirea probei. În încheiere se discută alte posibilităţi de modificare a obiectului la analiza Auger.

WENDT, U., Korrosion, **16**, nr. 2, 1985, p. 91—99.

A.W.

Comportarea la coroziune a oţelurilor slab-aliate în ape de răcire în condiţii de exploatare standardizate. Teste de lungă durată pe ţevi din oţel de tipurile KT 45—3 şi St 35b—2 încorporate în conducte industriale de apă de răcire au arătat că apare o viteză de coroziune (V_L) aproximativ constantă de circa 0,2 mm/an; structura straturilor acoperitoare formate pe ambele materiale după o durată de expunere de peste 2,6 ani era în linii mari aceeaşi. În privinţa influenţei factorilor majori (adică a temperaturii, durităţii de carbonaţi şi a conţinutului de sulfat al apei) asupra lui V_L s-a obţinut o funcţie, care permite o primă estimare a V_L pentru oţelul nealiat şi pentru cel slab-aliat, în cazul imersării lor în apa de răcire.

MEYER, D. şi REINHARD, G., Korrosion, **16**, nr. 2, 1985, p. 73—82.

A.W.

Avarii prin coroziune ale conductei de leşie diluată într-o instalaţie de electroliză de clorură de metal alcalin. În scopul determinării cauzelor care au determinat apariţia unor găuri într-o conductă din oţel H 52—3 utilizată pentru transportul leşiei negre diluate evacuate (aproximativ 10% NaOH, conţinînd NaCl, la 90—95°C) au fost efectuate determinări de potenţial şi curent în stare staţionară pe eşantioane de oţel neacoperit, cît şi pe cele de oţel oxidat la 650°C. S-a ajuns la concluzia că apariţia găurilor a fost cauzată de dizolvarea anodică a oţelului în locurile avariate ale stratului de zgură pe suprafaţa interioară a conductei, datorită coroziunii în timpul nefuncţionării instalaţiei, înainte de pornirea ei. În timp ce, în cazul coroziunii locale puţin avansate (partea superioară a conductei), a avut loc o eliminare a avariilor ca urmare a acţiunii pasivante a hidroxidului de sodiu, în locurile cu coroziune avansată, această pasivare nu s-a produs. În asemenea puncte s-a putut ajunge la străpungerea pereţilor. Conform rezultatelor cercetărilor, suprafeţele metalice curate nu sînt expuse coroziunii locale. Pe baza celor stabilite se prevede ca măsură de protecţie, înlocuirea segmentelor de conductă avariate prin altele cu suprafaţa interioară foarte curată. În vederea curăţirii acestor suprafeţe se recomandă următoarele procedeee: decaparea cu acid clorhidric şi spălarea, pasivarea cu acid fosforic şi uscarea cu aer fierbinte.

GIESE, E., Korrosion, **16**, nr. 2, 1985, p. 100—105.

A.W.

(Urmare din nr. 6/1985)

Indicatori tehnico-economici '80

55. *POLIETILENA DE DENSITATE MARE**

d. Procedeul Mitsubishi Petrochemical

Acest procedeu permite obținerea polietilenei de densitate medie și mare prin polimerizarea etilenei la presiuni mici, în prezența unei hidrocarburi drept solvent.

În acest procedeu, etilena (sau un amestec de etilenă și un comonomer) este polimerizată în prezența unui solvent la presiuni de sub 10 at și la temperaturi între 60 și 90°C.

Șlamul de polimer format este trimis, după separarea etilenei nereacționate la o centrifugă pentru separarea solventului de polimer. Solventul recuperat este reintrodus în reactorul de polimerizare, iar polimerul separat este trimis în uscător. Separarea și recuperarea catalizatorului nu sînt necesare.

Prin controlul riguros al condițiilor de polimerizare, se asigură distribuția dorită a maselor moleculare ale polimerului rezultat.

În afară de aceasta, prin reglarea corespunzătoare a cantității de comonomer utilizată și a concentrației de hidrogen, se poate obține o gamă foarte largă de polietilenă de densitate medie și mare începînd de la polimeri cu un grad de curgere ridicat pînă la polimeri cu greutăți moleculare foarte mari.

Consumurile specifice de materii prime și utilități pe tona de polietilenă sînt următoarele:

Etilenă și comonomer, t	1,015
Solvent, kg	10
Catalizatori, yeni (prețuri 1983)	1300
Abur, t	0,3
Apă de răcire, m³	100
Energie electrică, kWh	100
Azot, Nm³	90

Procedeul descris a fost industrializat într-o instalație construită în Japonia aparținînd companiei Mitsubitshi Petrochemical.

* Pentru celelalte procedee vezi Rev. Chim. nr. 7/1983 p. 671—672.

57. *POLIPROPILENA**

d. Procedeul Montedison (Spheripol)

Acest procedeu permite obținerea de homopolimeri și copolimeri ai propilenei cu ajutorul unor catalizatori sferici stereospecifici, de mare randament produși de compania italiană Montedison în colaborare cu compania japoneză Mitsui Petrochemical.

Datorită performanțelor atinse de noii catalizatori, eliminarea acestora și a polimerilor atactici din polimerii obținuți nu apare necesară, după cum nici peletizarea polimerilor nu este necesară.

Polimerizarea propilenei decurge în fază lichidă la presiuni de 30—40 at și la temperaturi între 60 și 80°C, într-un reactor tubular și este urmată de depresurizarea masei de reacție rezultate cu separarea excesului de monomer nereacționat, care după recomprimare este reintrodus în circuit.

În aceleași reactoare pot fi obținuți și copolimeri etilen-propilenici prin introducerea etilenei împreună cu propilena.

Pentru o copolimerizare în bloc a celor doi comonomeri, procesul necesită un reactor în pat fluidizat, în care copolimerizarea decurge în fază gazoasă. În acest proces, poate fi utilizată o propilenă mai ieftină (respectiv, de 95%) în locul propilenei uzual folosite pentru polimerizare (de 99%). În cazuri excepționale poate fi utilizată și o propilenă brută de 70%, cu condiția purificării ei de impuritățile care pot inactiva catalizatorul.

Randamentele bune și stereospecificitatea ridicată pe care o asigură acest procedeu de polimerizare a propilenei în fază lichidă permite reducerea investiției specifice cu 40% în comparație cu procedeele convenționale care au randamente mici. Eliminarea secției de peletizare duce la o reducere suplimentară a investiției specifice cu încă 20%, așa încît costul unei instalații ce folosește procedeul Spheripol se reduce la 40% din cel al unei instalații de polimerizare în suspensie.

În paralel, se reduc și costurile de producție, atît prin reducerea consumurilor de materii prime cît și prin reducerea consumului de utilități. Consumurile specifice pe tona de polipropilenă pulbere sînt următoarele:

Propilenă (plus etilenă pentru copolimeri), t	1,010
Catalizatori și stabilizanți, $ (prețuri 1983)	26
Energie electrică, kWh	180
Abur, t	0,4
Apă de răcire ($\Delta t = 6°C$), m³	100

Procedeul descris este industrializat în două instalații cu o capacitate de producție de 70 000 t/an fiecare, amplasată în Italia la Brindizi și la Ferrara.

* Pentru celelalte procedee vezi Rev. Chim. nr. 8/1983 p. 771.

58. *POLISTIRENUL**

d. Procedeul Shell-Petrocarbon

Acest procedeu permite obținerea în proces discontinuu a granulelor de polistiren expandabil.

Pentru realizarea acestuia, stirenul monomer este amestecat cu apă demineralizată, inițiatori de polimerizare și emulgatori într-un reactor cu manta. După ce a început polimerizarea, se adaugă în reactor și agenți de degazare, precum și substanțe menite să reducă inflamabilitatea polimerului. Procesul de polimerizare este apoi condus după un ciclu de temperatură programat.

După terminarea polimerizării, suspensia apoasă de granule de polimer este evacuată într-un vas tampon, de unde este trimisă la o centrifugă. Granulele separate sînt uscate într-un reactor rapid și apoi măcinate la mărimea dorită. Înainte de ambalare, granulele sînt acoperite cu o peliculă de protecție, în vederea îmbunătățirii condițiilor de manipulare a acestora, precum și pentru îmbunătățirea performanțelor necesare operațiilor de prelucrare ulterioare.

Procedeul prezintă următoarele avantaje:

— permite realizarea unei distribuții controlate a mărimii granulelor;

— permite realizarea unor cicluri de fabricație scurte și cu randamente mari;

— asigură un tratament simplu al apelor reziduale;

— asigură o peliculizare eficientă a granulelor;

— permite realizarea de instalații eficiente în limite largi de capacități de producție.

Procedeul descris a fost industrializat în instalații amplasate în cinci țări, capacitatea totală de producție a acestora fiind de aproximativ 150 000 t/an.

* Pentru celelalte procedee vezi Rev. Chim. nr. 8/1983, p. 771.

b. Procedeul Cosden-Badger

Acest procedeu permite obținerea stirenului monomer prin alchilarea benzenului cu etilena la etilbenzen, urmată de dehidrogenarea acestuia la stiren.

În prima fază, benzenul împreună cu etilena și cu polietilbenzenul reciclat sînt introduse în reactorul de alchilare unde, în prezența unui catalizator în fază heterogenă, are loc formarea etilbenzenului. Produsele de reacție sînt evacuate din reactorul de alchilare și trimise la o coloană de prefracționare de unde se recuperează benzenul nereacționat (care se recirculă la reactorul de alchilare) și se separă etilbenzenul brut de produsele mai grele ce se colectează la baza coloanei. Acestea din urmă se supun unei noi distilări, pentru a recupera polietilbenzenul ce se reintroduce în reactorul de alchilare.

Etilbenzenul brut se supune unei distilări pentru purificare și numai după aceasta este introdus în instalația de dehidrogenare unde, în amestec cu etilbenzenul reciclat și cu abur supraîncălzit, în condiții de presiuni și temperaturi strict controlate, se transformă în stiren și hidrogen, cu randamente ridicate.

Recuperarea stirenului monomer din produsele rezultate din reacția de dehidrogenare se realizează cu ajutorul a trei coloane de distilare.

În prima coloană se separă din amestec benzenul și toluenul rezultate prin cracare în timpul dehidrogenării. Aceste produse sînt reintroduse în instalația de etilbenzen. În cea de-a doua coloană, se separă etilbenzenul nedehidrogenat care se reintroduce în reactorul de dehidrogenare, iar în a treia coloană, se separă stirenul monomer de gudroane și de polimerii formați ca subproduse pe parcursul dehidrogenării etilbenzenului. Pentru evitarea formării de polimeri ca urmare a acțiunii căldurii la care este supus stirenul de-a lungul celor trei coloane de distilare, înainte de introducerea acestuia în prima coloană, i se adaugă un inhibitor de polimerizare.

Autorii procedeului afirmă că din proces nu rezultă deșeuri poluante. Procedeul descris este utilizat pe scară industrială în 27 de instalații, cu o capacitate totală de producție de peste 6 mil. t/an. Capacitățile nominale de producție a liniilor tehnologice variază între 32 000 și 455 000 t/an.

c. Procedeul Cd F — Chemie — Technip

Acest procedeu permite obținerea stirenului monomer de mare puritate prin alchilarea benzenului cu etilena cu formare de etilbenzen care este apoi dehidrogenat la stiren.

Spre deosebire de procedeul descris anterior, în care reacția de alchilare a decurs în fază eterogenă, în acest procedeu reacția de alchilare în prezența clorurii de aluminiu decurge în fază omogenă, datorită unei noi tehnologii, denumită „de temperatură înaltă".

Aceasta permite o reducere a volumului de reacție, un grad ridicat de conversie la o trecere și un grad ridicat de recuperare a căldurii. După alchilare, etilbenzenul brut rezultat este neutralizat pentru eliminarea urmelor de cloruri și apoi trimis la instalația de distilare. Etilbenzenul de mare puritate rezultat este supus dehidrogenării catalitice în fază gazoasă, în prezența aburului supraîncălzit.

Benzenul nereacționat și polietilbenzenul rezultate de la purificarea etilbenzenului sînt reintroduse în reactorul de alchilare.

Procedeul de dehidrogenare a etilbenzenului decurge sub vid într-un reactor multistrat, cu curgere radială și pierderi minime de presiune.

Stirenul brut rezultat este trimis la o instalație de fracționare din care se separă stirenul de mare puritate, benzenul care se reintroduce în instalația de alchilare, toluenul ce se utilizează ca subprodus și mici cantități de gudroane care se valorifică sub formă de combustibil. Înainte de a fi introdus în instalația de fracționare, stirenului brut i se adaugă un inhibitor de polimerizare lipsit de sulf.

Din proces rezultă mici cantități de gaze reziduale din instalația de alchilare. După reținerea hidrocarburilor aromatice reziduale, aceste gaze sînt neutralizate pentru reținerea acidului clorhidric și apoi evacuate în atmosferă.

Consumurile specifice de materii prime și utilități pe tona de stiren sînt următoarele:

Etilenă, t	0,285
Benzen, t	0,782
Toluen debitat, t	0,024
Abur de presiune medie, t	1,02
Combustibil, 10^6 kcal	1,59
Energie electrică, kWh	78
Apă de răcire m^3	41
Chimicale și catalizatori, $ (preț 1983)	6,7

Procedeul descris este aplicat în opt instalații industriale amplasate în diferite țări și avînd capacități nominale între 15 000 și 300 000 t/an.

* Pentru celălalt procedeu vezi Rev. Chim. nr. 10/1983 p. 952.

M. L.

(continuare în nr. 8)

M.L

INSTITUTUL CENTRAL DE CHIMIE
REVISTA DE CHIMIE

Redacția: Calea Plevnei 139, Sector VI, 77131 București CP 12-202, telefon 49.22.60. telex 10944 ichim-
Administrația: I.P.A.C. — București, str. Bosianu 27—29, sectorul IV; telefon 49 26 20 int. 140 sau 457 sau 49 65 80, int. 148; cont virament 30.14.6.03.01 B.N. R.S.R.., filiala sectorului IV. Abonamente și comenzi de publicitate se primesc pe adresa administrației. Cititorii din străinătate se pot abona prin Rompresfilatelia sectorul export—import presă, P.O. Box 12—201, telex 10376—prsfir, București, Calea Griviței nr. 64—66, România.

Tiparul executat la Întreprinderea Poligrafică „Arta Grafică". Calea Șerban Vodă nr. 133—135, București

Index 44304

SPECTROMETRE DE MASĂ

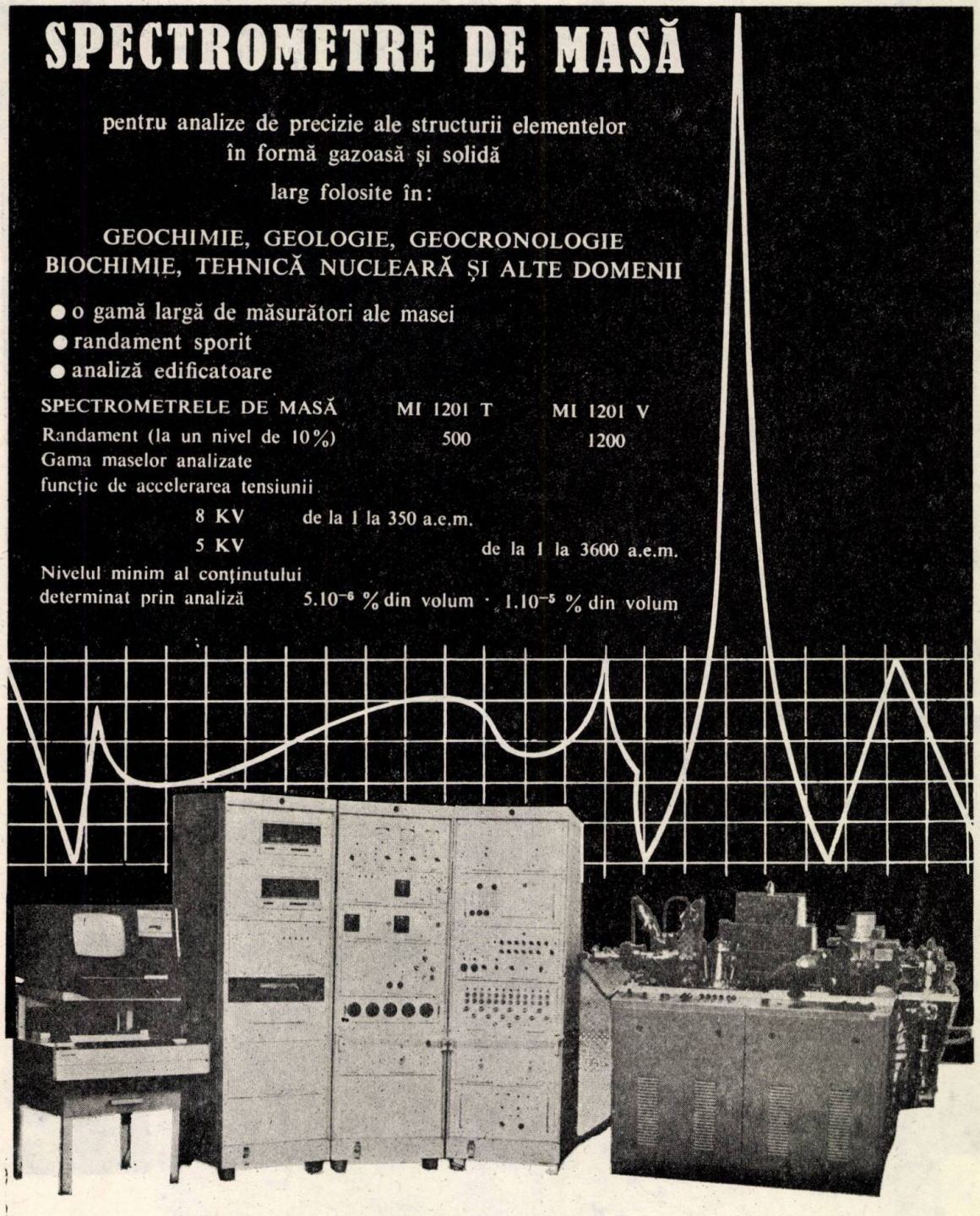
pentru analize de precizie ale structurii elementelor
în formă gazoasă și solidă

larg folosite în:

GEOCHIMIE, GEOLOGIE, GEOCRONOLOGIE
BIOCHIMIE, TEHNICĂ NUCLEARĂ ȘI ALTE DOMENII

- o gamă largă de măsurători ale masei
- randament sporit
- analiză edificatoare

SPECTROMETRELE DE MASĂ	MI 1201 T	MI 1201 V
Randament (la un nivel de 10%)	500	1200
Gama maselor analizate funcție de accelerarea tensiunii		
8 KV	de la 1 la 350 a.e.m.	
5 KV		de la 1 la 3600 a.e.m.
Nivelul minim al conținutului determinat prin analiză	5.10^{-6} % din volum	1.10^{-5} % din volum



Exportator: V/O **Techsnabexport** USSR MOSCOW

URSS, 121200 Moscova, Smolenskaia-Sennaia, 32/34; Telefon: 244—32—85;
Telex: 411328 TSE SU

PUBLICOM

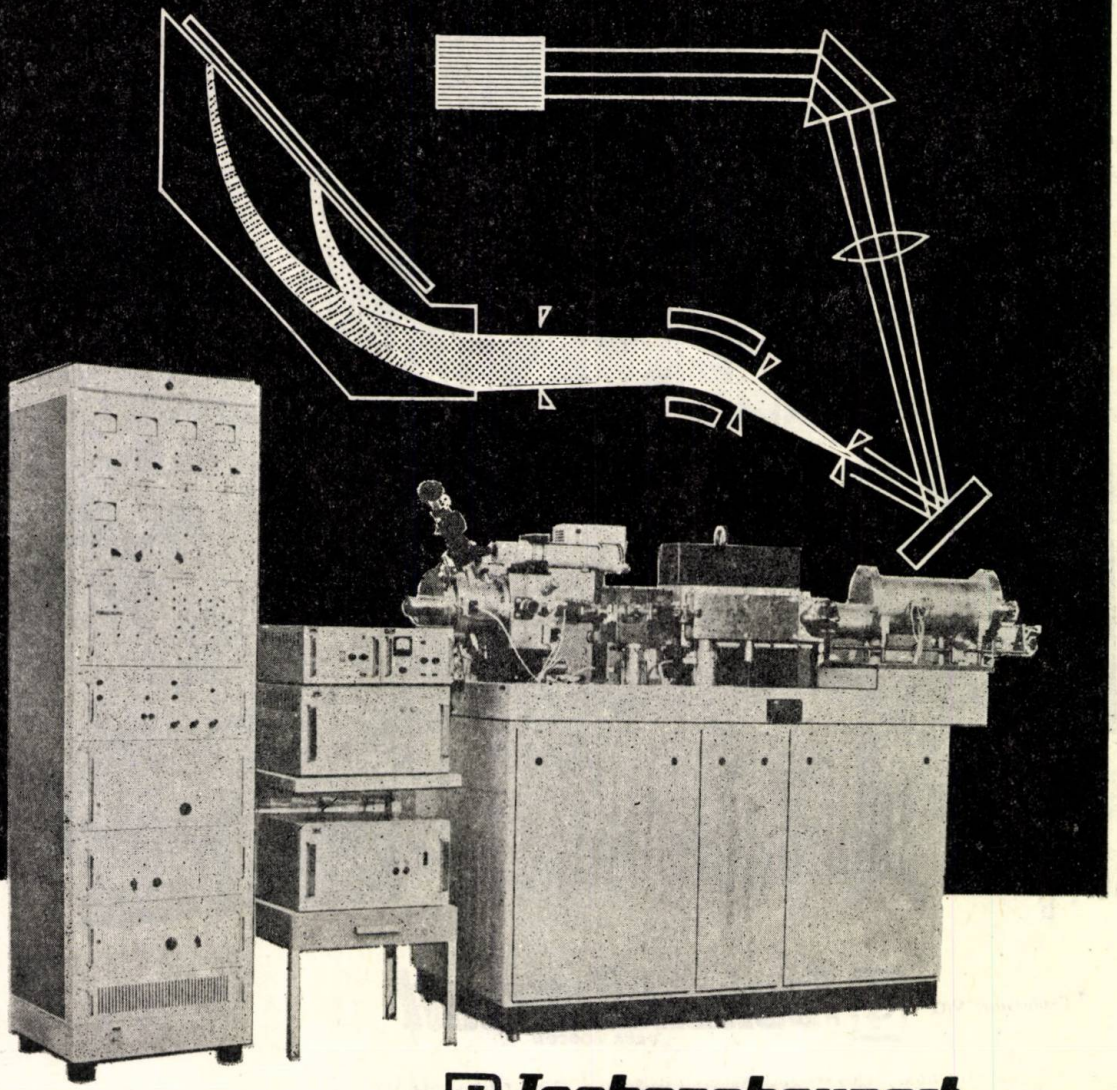
ANALIZATOR TIP LASER AL MASEI SOLIDELOR EMAL-2

- pentru analiza spectrală a masei elementare a corpurilor solide cu proprietăți fizice deosebite
- analiza spectrală a masei locale a corpurilor solide
- determinarea amestecurilor diverselor corpuri, analiza peliculelor fine
- analiza elementară rapidă a formațiunilor geologice complexe

ÎN GEOLOGIE – METALURGIE – PRODUCEREA MATERIALELOR SEMICONDUCTOARE ȘI IZOLATOARE, CRIMINALISTICĂ ȘI ALTE DOMENII

- randament și sensibilitate sporite
- posibilitatea de analizare a razelor laser pe suprafața probelor
- efectuarea analizei fără pregătirea prealabilă a probelor
- înlocuirea rapidă a probelor fără ermetizarea aparatului
- precizia ridicată a analizelor efectuate

ACESTEA SÎNT CALITĂȚILE DE BAZĂ ALE NOULUI APARAT EMAL-2



Exportator: V/O **Techsnabexport** USSR MOSCOW

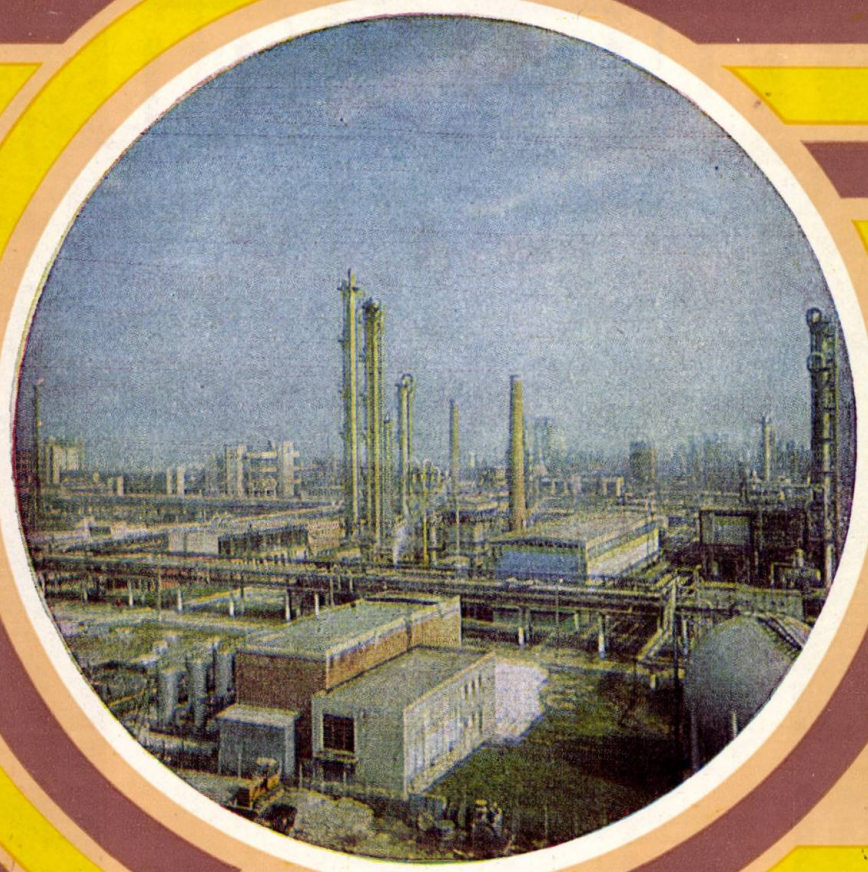
URSS, 121200 Moscova, Smolenskaia-Sennaia, 32/34; Telefon: 244—32—85 Telex: 411328 TSE SU

PUBLICOM

CENTRALA INDUSTRIALĂ DE PRODUSE ANORGANICE RÎMNICU VÎLCEA

COMBINATUL CHIMIC RÎMNICU VÎLCEA

Str. Uzinei, nr. 1 • Telefon : 16101—16106 • Telex : 048271 • Rîmnicu Vîlcea



PRODUCE ŞI LIVREAZĂ

POLICLORURĂ DE VINIL- URMĂTOARELE SORTIMENTE: VALOARE K 58 — 70.

OLTVIL
OLTVIL pentru uz alimentar
OLTVIL biomedical
OLTVIL SE pentru uz electrotehnic
Copolimer clorură de vinil-acetat de vinil

SOLVENŢI CLORURAŢI

tetraclorură de carbon
percloretilenă
metilcloroform
clorură de etil
etilenclorhidrină

PRODUSE ANORGANICE

Sodă caustică solidă
Sodă caustică soluţie
Clor lichid
Acid clorhidric de sinteză
Acid clorhidric organic
Hipoclorit de sodiu

romanian chemical fertilizers

THE INDUSTRIAL CENTRAL
FOR CHEMICAL FERTILIZERS
CRAIOVA—ROMANIA

Telephone: 1 33 27 Telex: 41239, 41230

PRODUCES AND DELIVERS:

- Granulated chemical fertilizers
  — nitrogenous
  — phosphatic
  — complex
- Liquid chemical fertilizers
- Compressed and liquefied gases (NH_3, CO_2, N_2, O_2, Ar)
- Catalyzers for the ammonia industry, the sulphuric acid industry and petrochemistry
- Acids, bases and inorganic salts
- Pesticides
- Explosives and auxiliaries
- Synthetic resins and polymers
- Organic products
- Solvents
- Photosensitive materials

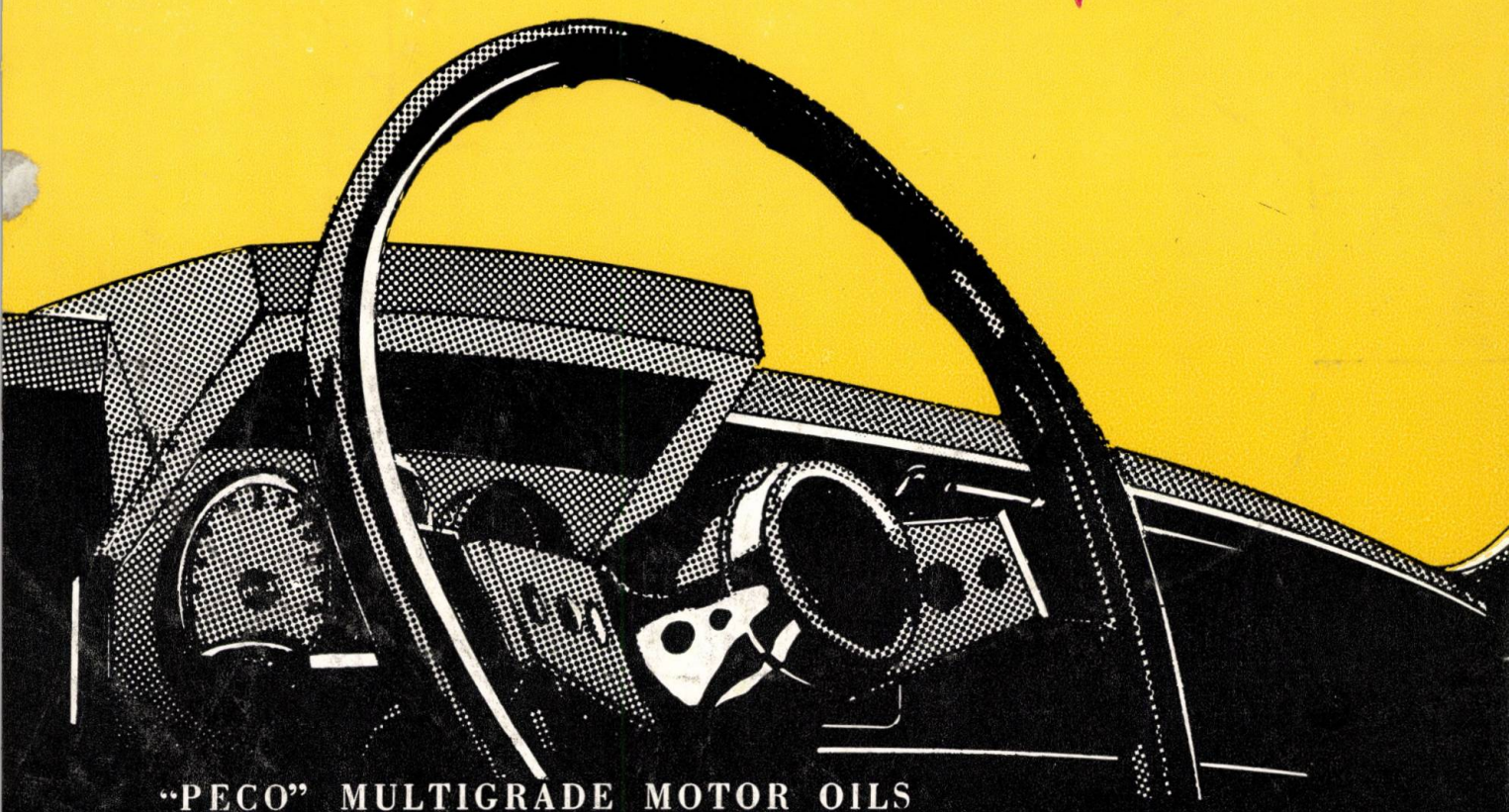
EXPORTERS:

DANUBIANA
Enterprise for Foreign Trade
Bucharest — Romania
202 A, Splaiul Independenței
Telephone: 49 50 60, 49 50 10
Telex: 11489, 10074 DANAZ-R
P.O.B.: 3915

CHIMIMPORTEXPORT
Foreign Trade Company
Bucharest-Romania
10, Republicii Blvd.
Telephone: 15 60 51
Telex: 011184, 011697
P.O.B.: 1—74
Cables: CHIMIMPORTEXPORT-Bucharest

"PECO" SOLE DISTRIBUTOR OF ROMANIAN PETROLEUM PRODUCTS

COMERCIALIZAREA PECO PROD PETROLIERE



"PECO" MULTIGRADE MOTOR OILS

15W/40 20W/40 20W/50

High performance additive type motor oils having outstanding detergent, anti-oxidant, anti-wear, protective properties and the advantages of wide viscosity characteristics: easier starting and better circulation of the oil from cold.

Meet the requirements of the API Service classification SE and exceed those of SD, SC, SB, CC.

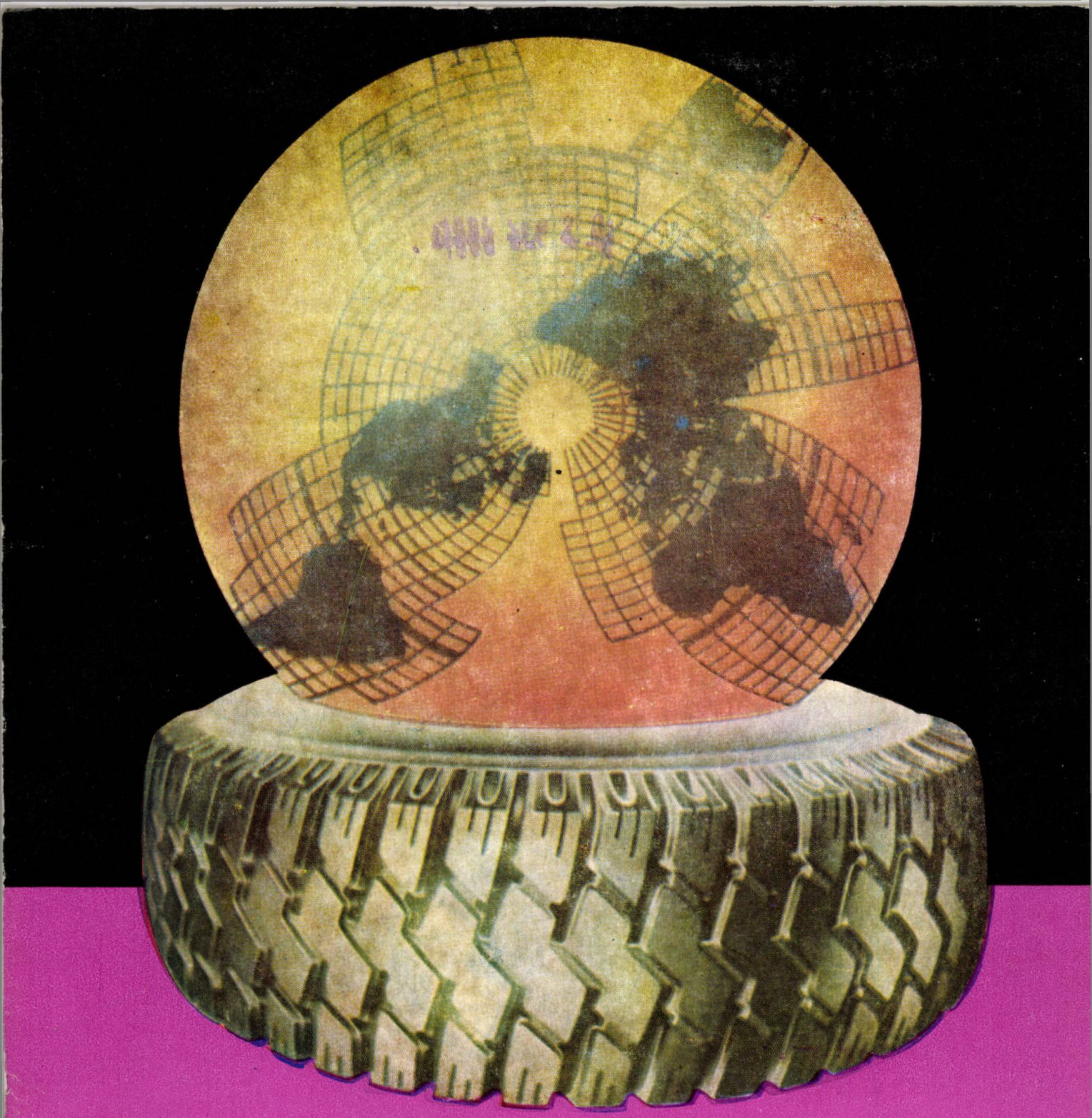
In addition the oils are of MIL-L-46152 performance level.

The "PECO" MULTIGRADE MOTOR OILS are recommended to be used for automotive gasoline and diesel engines in accordance with the manufacturer's indications concerning the additivation grade and service severity.

Exporter:

PETROLEXPORT-IMPORT

Bucharest — Romania



INDUSTRIAL CENTRAL FOR RUBBER AND PLASTICS PROCESSING
PRODUCES AND DELIVERS UNDER THE TRADE-MARKS

Danubiana

VICTORIA

- radial passenger car tyres in textile-textile and textile-metal construction
- diagonal truck tyres
- radial truck tyres in textile-metal and all steel construction
- radial and diagonal tractor tyres
- industrial tyres

Exporter: DANUBIANA ● Enterprise for Foreign Trade ● Bucharest — ROMANIA
● 202 A. Splaiul Independenţei ● Telephone: 49.50.60, 49.50.10; Telex: 11489,

E 1446

revista de chimie

INSTITUTUL CENTRAL DE CHIMIE
București
România

august 1985
vol. 36 pag. 693—788
Chem. Abs.:
RCBUAU 36 (8) 693—788 (1985)

8

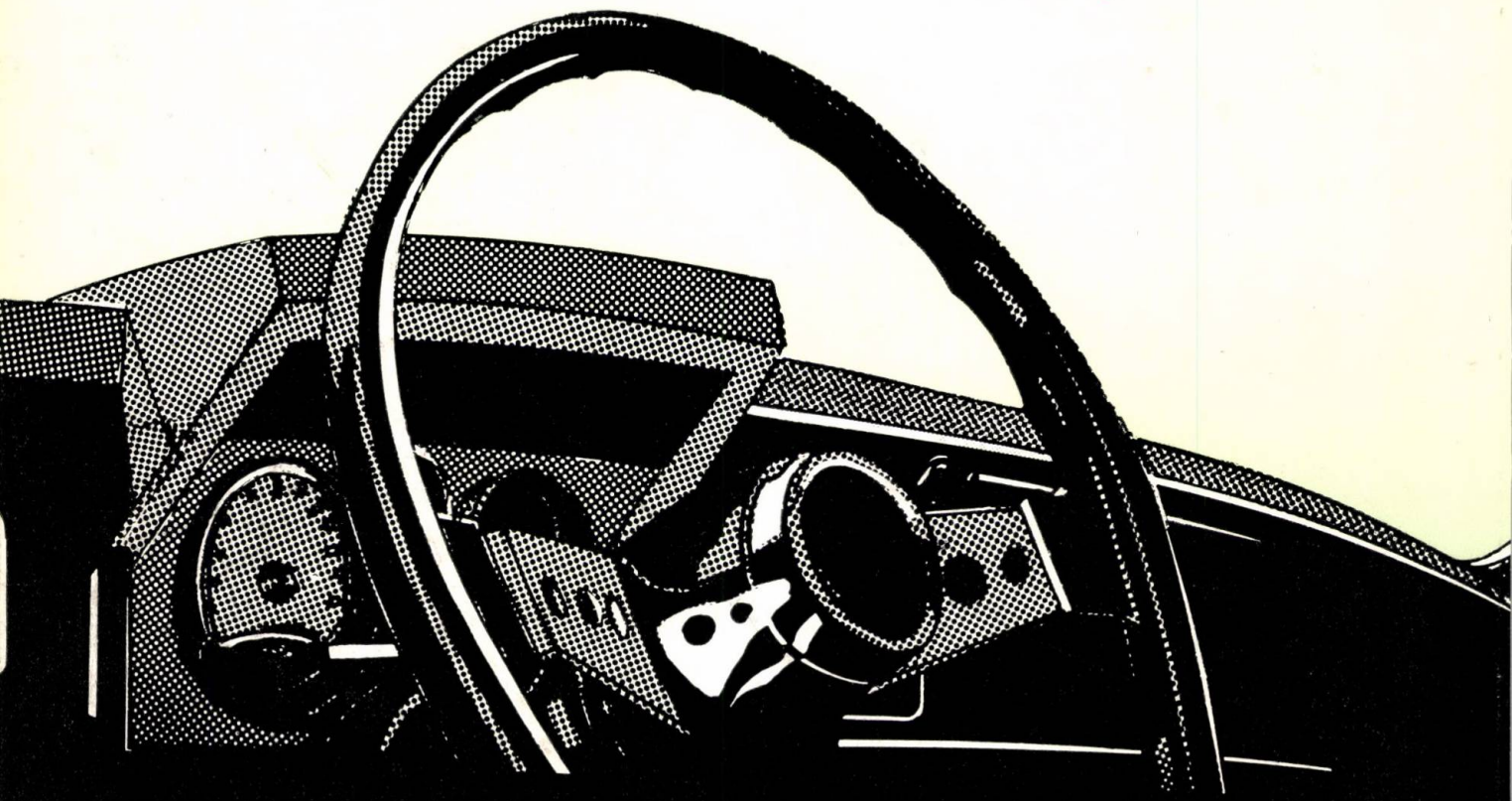
Veggészet

R 1985 SEP 17

REFERATIVA

"PECO" SOLE DISTRIBUTOR OF ROMANIAN PETROLEUM PRODUCTS

COMERCIALIZAREA PECO PROD. PETROLIERE



"PECO" HEAVY DUTY GEAR OILS

SAE 80 SAE 90 SAE 140

Heavy duty extreme pressure lubricants for hypoid or bevel axles, gear and steering boxes.
They meet the API Service classification GL-5 and also MIL-L 2105 B.
Exceptional performance and stability.
They are recommended to be used in accordance with the manufacturer's indications concerning viscosity and service severity.

Exporter:

PETROLEXPORT-IMPORT

Bucharest – Romania

revista de chimie

INSTITUTUL CENTRAL DE CHIMIE
Bucureşti
România

august 1985
vol. 36, pag. 693—788
Chem. Abs.:
RCBUAU 36 (8) 693—788 (1985)

8

COLEGIUL DE REDACŢIE

MARIA IONESCU (preşedinte); GAVRIL MUSCA (vicepreşedinte); SEVER ŞERBAN (vicepreşedinte)
FLORIN BADEA; LEONARD BADEA; GHEORGHE BUJGOI; MIHAI ELIAN; EMIL GEORGESCU; MIHAI GEORGESCU; DUMITRU GOIDEA; IONEL HAIDUC; VALERIU JINESCU; DIAMANTA LAUDONIU; CONSTANTIN LUCA; ADRIAN MĂGUREANU; RAUL MIHAIL; BUJOR OLTEANU; NICOLAE POPOVICI; IULIU RUŢĂ; CONSTANTIN SÎRBU; TEODOR ŞUTEU; RODICA VÎLCU; PAUL ZUGRĂVESCU
NELIA MIHĂILĂ (redactor şef); VICTORIA ANTONIU (secretar principal de redacţie); CAMELIA STANCIU (redactor)

M. FLORESCU
Orientări şi perspective în domeniul ingineriei tehnologice în industria chimică 697

A. PAROTĂ
Progresul tehnic şi eficienţa economică în industria detergenţilor 699

J. RUSSU, L. BEU, D. BREAZU, I. FĂRCĂŞANU şi G. BORA
Cercetări în domeniul sintezei bis(6-metil-5-hidroxi-4-hidroximetil-3-metilpiridin)-disulfurii. II. Studii analitice în optimizarea sintezei bis(6-metil-5-hidroxi-4-hidroximetil-3-metilpiridin)-disulfurii 704

D. GEANĂ, D. POPESCU, M. MIHAI şi L. ADOMNICĂ
Calculul temperaturii şi compoziţiei de echilibru în combustia adiabată 708

D. RADU
Stereochimia polimerilor homocatenari anorganici vitroşi 715

R. GIURCĂ, S. NICULESCU, C. SĂNDULESCU, E. BAY şi M. ARSENE
Obţinerea de preparate cu activitate catalazică de origine microbiană. I. Studii privind biosinteza catalazei 719

M. DINU
Răşini schimbătoare de ioni în soluţii neutre şi concentrate de cloruri de fier, nichel, cobalt şi mangan 722

M. CRUCEANU, A. POPA, E. POPOVICI, A. VASILE, M. ALEXANDROAEI şi F. IACOMI
Impurificarea cu fier a sitelor moleculare de tip NaA 727

D. AXENTE, M. ABRUDEAN, A. BÂLDEA şi V. BIDIAN
Producerea azotului prin adsorbţie selectivă pe zeolit natural 731

C. CALISTRU şi S. PETRESCU
Studiul procesului de obţinere a sulfatului de potasiu prin intermediul caluşitei 735

I. N. TODEA şi R. Z. TUDOSE
Fluidizarea continuă cu contact diferenţial. I. Timpul mediu de staţionare a fazei solide 739

V. BĂLAN, S. PĂSĂRIN, A. TOTIRESCU, E. TOI şi M. IONESCU
Determinarea impurităţilor din silice atomizată prin spectrofotometrie de absorbţie atomică 745

M. IONESCU, A. ANGELESCU, I. PONORAN, L. BĂDOIU, N. GUŞATU şi D. F. ANGHEL
Determinarea conţinutului în substanţă activă din produse industriale tensioactive pe bază de esteri sulfosuccinici şi maleici 747

D. F. ANGHEL, PAK U SĂP, C. LUCA
Electrozi selectivi la ionul de calciu pe bază de dialchilpolioxietilenfosfaţi 751

I. VARTIRES, N. D. TOTIR şi I. TĂNASE
Determinarea microcantităţilor de argint din reactivi de înaltă puritate prin metode electrochimice 755

Scurte comunicări

I. BALASANIAN şi S. PETRESCU
Proprietăţi fizice în sistemul $H_2O-H_3PO_3$. Densitatea 758

G. M. GHERASIM, A. STOLERU şi M. SAVA
Studiul efectelor termice în reacţia dintre anhidrida maleică şi aminele primare 759

C. MAJDIK, E. COTORA, A. KÖVENDI şi D. BREAZU
Studiul reacţiei de ciclizare a ortohidroxibenzilfenilcetonelor în benzofuran derivaţi 760

Brevete 707, 714, 718, • Cronică 696, 738 • Din ţările socialiste 775 • Documentare 776 • Noutăţi pe meridiane 767 • Recenzii 683, 721, 726, 634

COPERTA: Uzina de Medicamente-Biofarm — Bucureşti. Aspect interior.

CONTENTS

M. FLORESCU
Trends and Perspectives in the Field of Technological Engineering in the Chemical Industry 697

A. PAROTĂ
Technical Progress and Economic Efficiency in the Detergents Industry 699

J. RUSSU, L. BEU, D. BREAZU, I. FĂRCĂŞANU, G. BORA
Synthesis of Bis(6-methyl-5-hydroxy-4-hydroxymethyl-3-methylpiridine)disulphide. II. Analytical Studies in the Optimization of the Synthesis of Bis(6-methyl-5-hydroxy-4-hydroxymethyl-3-methylpiridine)disulphide 704

D. GEANĂ, D. POPESCU, M. MIHAI, L. ADOMNICĂ
Calculus of Temperature and Equilibrium Composition in the Adiabatic Combustion 708

D. RADU
Stereochemistry of Inorganic Vitrous Homocatenary Polymers 715

R. GIURCĂ, S. NICULESCU, C. SĂNDULESCU, E. BAY, M. ARSENE
Obtaining of Substances with Catalasic Activity of Microbial Origin. I. Catalase Biosynthesis 719

M. DINU
Ions Exchanging Resins in Neutral and Concentrated Solutions of Iron, Nickel, Cobalt and Manganesse Chlorides 722

M. CRUCEANU, A. POPA, E. POPOVICI, A. VASILE, M. ALEXANDROAEI, F. IACOMI
Impurification with Iron of NaA Type Molecular Sieves 727

D. AXENTE, M. ABRUDEAN, A. BÂLDEA, V. BIDIAN
Nitrogen Manufacturing by Selective Absorption on Natural Zeolite 731

C. CALISTRU, S. PETRESCU
Study of the Process of Potassium Sulphate Fabrication from Syngenite 735

I. N. TODEA, R. Z. TUDOSE
Continuous Fluidization with Differential Contact. I. Average Residence Time of the Solid Phase 739

V. BĂLAN, S. PĂSĂRIN, A. TOTIRESCU, E. TOI, M. IONESCU
Determination of Impurities from Atomized Silica by Atomic Absorption Spectrophotometry 745

M. IONESCU, A. ANGELESCU, I. PONORAN, L. BĂDOIU, N. GUŞATU, D. F. ANGHEL
Determination of Active Ingredient Content from Industrial Surface Active Products Based on Sulphosuccinic and Maleic Esters 747

D. F. ANGEL, PAK U SĂP, C. LUCA
Dialkylpolyoxyethylenephosphates as Electroactive Species for Calcium Ion-selective Electrodes 751

I. VARTIRES, N. D. TOTIR, I. TĂNASE
Determination of Silver Microquantities from High Purity Reactives by Electrochemical Methods 755

BRIEF REPORTS

I. BALASANIAN, S. PETRESCU,
Physical Properties in the System H_2O—H_3PO_3. Density 758

G. M. GHERASIM, A. STOLERU, M. SAVA
Study of Thermal Effects in the Reaction Between Maleic Anhydride and Amines 759

C. MAJDIC, E. COTORA, A. KÖVENDI, D. BREAZU
Study of the Reaction of Cyclization of Ortho-hydroxybenzylphenylcetones in Benzofurane Derivatives 760

The persons interested in getting in touch with the authors are invited to address to:
Revista de Chimie, R—77131, Bucureşti, Calea Plevnei, nr. 139, C.P. 12—202, România
Cover: The Drugs Plant Biofarm—Bucharest. Inside View

СОДЕРЖАНИЕ

М. ФЛОРЕСКУ
Направления и перспективы в области технологического инжиниринга в химической промышленности 697

А. ПАРОТЭ
Технический прогресс и экономическая эффективность в промышленности детергентов 699

Ж. РУССУ, Л. БЕУ, Д. БРЯЗУ, И. ФЭРКЭШАНУ, Г. БОРА
Исследования в области синтеза бис(6-метил-5-гидрокси-4-гидроксиметил-3-метилпиридин)-дисульфида. II. Аналитические исследобания в оптилшзалуш сынмеза бис (6-матил-5-гидрокси-4-еидроксиметил-3-металпиридин-дисульфида. 704

Д. ДЖЕАНЭ, Д. ПОПЕСКУ, М. МИХАЙ, Л. АДОМНИКЭ
Расчет температуры и равновесного состава в адиабатическом сгорании 708

Д. РАДУ
Стереохимия гомоненных неорганических стеклообразных полимеров 715

Р. ДЖУРКЭ, С. НИКУЛЕСКУ, К. СЭНДУЛЕСКУ, Е. БАЙ, М. АРСЕНЕ
Получение препаратов с каталазной активностью микробного происхождения. I. Изучение биосинтеза каталазы 719

М. ДИНУ
Ионообменные смолы в нейтральных и концентрированных растворах хлоридов железа, никеля, кобальта и марганца 722

М. КРУЧАНУ, А. ПОПА, Е. ПОПОВИЧ, А.ВАСИЛЕ, М.АЛЕКСАНДРОАЕИ, Ф. ЯКОМИ
Загрязнение железом модекулярных сит типа NaA 727

Д. АКСЕНТЕ, М. АБРУДЯН, А. БЫЛДЯ, В. БИДЬЯН
Получение азота избирательной адсорбцией на натуральный цеолит 731

К. КАЛИСТРУ, С. ПЕТРЕСКУ
Изучение процесса получения сернокислотного калия посредством калюшита 735

И. Н. ТОДЯ, Р. З. ТУДОСЕ
Непрерывная флюидизация с дифференциальным контактом. I. Среднее время стационирования твердой фазы 739

В. БЭЛАН, С. ПЭСЭРИН, А. ТОТИРЕСКУ, Е. ТОЙ, М. ИОНЕСКУ
Определение примесей в атомизированном кремнеземе с помощью спектрофотометрии атомной абсорбции 745

М. ИОНЕСКУ, А. АНДЖЕЛЕСКУ, И. ПОНОРАН, Л. БЭДОЮ, Н. ГУШАТУ, Д. Ф. АНГЕЛ
Определение содержания активного вещества в промышленных поверхностноактивных продуктах на основе сульфоянтарных и малеиновых эфиров 747

Д. Ф. АНГЕЛЬ, ПАК У СЭП, К. ЛУКА
Селективные для иона кальция электроды на основе диалкилполиоксиэтиленфосфатов 751

И. ВАРТИРЕС, Н. Д. ТОТИР, И. ТЭНАСЕ
Определение микроколичеств серебра в реактивах высокой чистоты электрохимическими методами 755

КРАТКИЕ СООБЩЕНИЯ

И. БАЛАСАНЬЯН, С. ПЕТРЕСКУ
Физические свойства в системе H_2O—H_3PO_4 Плотность 753

Г. М. ГЕРАСИМ, А. СТОЛЕРУ, М. САВА
Изучение термических эффектов в реакции между малеиновым ангидридом и первичными аминами 759

К. МАЙДИК, Е. КОТОРА, А. КЭВЕНДИ, Д. БРЯЗУ
Изучение реакции циклизации орто-гидроксибензил-фенил-кетонов в производные бензофурана 760

Желающие вступить в переписку с авторами могут обратиться следующему адресу:
Revista de Chimie, R—77131, Bucureşti, Calea Plevnei, nr. 139, C.P 12—202, România
Обложка: Забод медикаментов Биофарм—Бухарест. Внутрений бид

INHALT

M. FLORESCU
Richtlinien und Voraussichten auf dem Gebiet der Verfahrenstechnik in der chemischen Industrie 697

A. PAROTĂ
Der technische Fortschritt und die ökonomische Wirtschaftlichkeit in der Waschmittelindustrie 699

J. RUSSU, L. BEU, D. BREAZU, I. FĂRCĂŞANU, G. BORA
Untersuchungen auf dem Gebiet der Synthese des Bis(6-methyl-5-hydroxy-4-hydroxy-methyl-3-methyl-pyridin)-disulfids. II. Analytische Untersuchungen zur Optimierung der Synthese des Bis (6-methyl-5-hydroxy-4-hydroxymethyl-3-methyl-pyridin) disulfids 704

D. GEANĂ, D. POPESCU, M. MIHAI, L. A DOMNICA
Berechnung der Temperatur und der Gleichgewichtszusammensetzung bei der adiabaten Verbrennung 708

D. RADU
Stereochemie der anorganischen homokettigen Glaspolymere 715

R. GIURCĂ, S. NICULESCU, C. SĂNDULESCU, E. BAY, M. ARSENE
Herstellung der Präparate mit katalasischer Wirkung mikrobieller Herkunft. I. Untersuchung der Biosynthese der Katalase 719

M. DINU
Ionenaustauschharze in neutralen und konzentrierten Eisen-, Nickel-, Kobalt- und Manganchlorid-Lösungen 722

M. CRUCEANU, A. POPA, E. POPOVICI, A. VASILE, M. ALEXANDROAEI, F. IACOMI
Die Verunreinigung mit Eisen der Molekularsiebe vom Typ NaA 727

D. AXENTE, M. ABRUDEAN, A. BÂLDEA, V. BIDIAN
Herstellung des Stickstoffs durch selektive Adsorption auf natürlichem Zeolith 731

C. CALISTRU, S. PETRESCU
Untersuchung des Herstellungsprozesses des Kaliumsulfats mit Hilfe von Syngenite 735

I. N. TODEA, R. Z. TUDOSE
Kontinue Verflüssigung mit einem Differentialkontakt. I. Mittlere Verweilzeit der festen Phase 739

V. BĂLAN, S. PĂSĂRIN, A. TOTIRESCU, E. TOI, M. IONESCU
Bestimmung der Verunreinigungen aus dem atomisierten Siliziumdioxyd durch Absorptionsspektrophotometrie 745

M. IONESCU, A. ANGHELESCU, I. PONORAN, L. BĂDOIU, N. GUŞATU, D. F. ANGHEL
Bestimmung des Gehalts an Wirkstoff aus den industriellen oberflächenaktiven Produkten auf Basis von Sulfosukzin- und Maleinsäureester 747

D. F. ANGHEL, PAK U SĂP, C. LUCA
Selektive Elektrodon für das Calcium-Ion auf Basis von Dialkylpolyoxyethylenphosphat 751

I. VARTIRES, N. D. TOTIR, I. TĂNASE
Bestimmung des Mikrogehalts an Silber aus den Reaktiven mit hoher Reinigung durch elektrochemische Methoden 755

KURZBERICHTE

I. BALASANIAN, S. PETRESCU
Physikalische Eigenschaften des Systems $H_2O—H_3PO_3$. Die Dichte 758

G. M. GHERASIM, A. STOLERU, M. SAVA
Untersuchung der thermischen Wirkungen in der Reaktion zwischen dem Maleinanhydrid und den primären Aminen 759

C. MAJDIK, E. COTORA, A. KÖVENDI, D. BREAZU
Untersuchung der Zyklisierungsreaktion der Ortho-hydroxybenzylphenyl-ketone in Benzofuranderivaten 760

Zwecks Kontaktaufnahme mit den Verfassern, wenden Sie sich bitte an: Revista de Chimie, R—77131, Bucureşti, Calea Plevnei nr. 139, C.P. 12—202, România
Titelbild: Arzneimittelfabrik Biofarm-Bukarest, Innenansicht

SOMMAIRE

M. FLORESCU
Orientations et perspectives au génie dans l'industrie chimique 697

A. PAROTĂ
Progrès technique et éfficience économique dans l'industrie des détergents 699

J. RUSSU, L. BEU, D. BREAZU, I. FĂRCĂŞANU, G. BORA
Recherches au domaine de la synthèse de la bis(6-méthyle-5-hydroxy-4-hydroxy-méthyle-3-méthyle-pyridine)-disulfure. II. Etudes analytiques concernant l'optimisation de la synthèse de la bis(6-méthyle-5-hydroxy-4-hydroxy-méthyle-pyridine)-disulfure 704

D. GEANĂ, D. POPESCU, M. MIHAI, L. A. DOMNICĂ
Calcul de la température et de la composition d'équilibre dans la combustion adiabate 708

D. RADU
Stéréochimie des homopolymères inorganiques vitreux 715

R. GIURCĂ, S. NICULESCU, C. SĂNDULESCU, E. BAY, M. ARSENE
Obtention des préparations à activité catalasique d'origine microbienne. I. Etudes concernant la biosynthèse de la catalase 719

M. DINU
Résines échangeuses d'ions en solutions neutres et concentrées de chlorures de fer, de nickel, de cobalt et de manganèse 722

M. CRUCEANU, A. POPA, E. POPOVICI, A. VASILE, M. ALEXANDROAEI, F. IACOMI
Impurification à fer des tamis moléculaires de type NaA 727

D. AXENTE, M. ABRUDEAN, A. BÂLDEA, V. BIDIAN
Production de l'azote par absorption sélective sur zéolithe naturel 731

C. CALISTRU, S. PETRESCU
Etude du processus d'obtention du sulfate de potassium par l'intermédiaire de syngenite 735

I. N. TODEA, R. Z. TUDOSE
Fluidisation continue à contact différentiel. I. Temps moyen de stationnement de la phase solide 739

V. BĂLAN, S. PĂSĂRIN, A. TOTIRESCU, E. TOI, M. IONESCU
Détermination des impuretés des silices atomisée par spectrophotométrie d'absorption atomique 745

M. IONESCU, A. ANGELESCU, I. PONORAN, L. BĂDOIU, N. GUŞATU D. F. ANGHEL
Détermination du contenu en substance active des produits industriels tensioactifs à base d'esthers sulfosucciniques et maléiques 747

D. F. ANGHEL, PAK U SĂP, C, LUCA
Electrodes selectives à l'ion de calcium à base de dialkylpolyoxyéthylènephosphates 551

I. VARTIRES, N. D. TOTIR, I. TĂNASE
Détermination des microquantités d'argent des réactifs de haute pureté par méthodes électrochimiques 755

BRÈVES COMMUNICATIONS

I. BALASANIAN, S. PETRESCU
Propriétés physiques dans le système $H_2O—H_3PO_3$. Densité 758

G. M. GHERASIM, A. STOLERU, M. SAVA
Etude des effets thermiques dans la réaction entre l'anhydride maléique et les amines primaires 759

C. MAJDIK, E. COTORA, A. KÖVENDI, D. BREAZU
Etude de la réaction de cyclisation des orto-hydroxybenzyle phénylecétones en dérivés de benzofuranne 760

Les personnes désirant se mettre en contact avec les auteurs sont invitées s'adresser à:
Revista de Chimie, R—77131, Bucureşti, Calea Plevnei nr. 139, C.P. 12—202, România
Couverture: La fabrique de médicaments Biofarm — Bucarest. Aspect intérieur

Tovarășul Nicolae Ceaușescu a înmînat, în cadrul unei solemnități, distincții unor județe și unități fruntașe în întrecerea socialistă pe anul 1984

Desfășurată anual, întrecerea socialistă dintre organizațiile județene de partid, dintre unitățile socialiste din toate ramurile economiei naționale, a căpătat atributele unei adevărate tradiții muncitorești, stimulînd energiile de muncă și creație ale tuturor colectivelor de oameni ai muncii, participante la o competiție al cărei principal scop este afirmarea plenară a hărniciei poporului nostru, a vocației sale creatoare, puse în slujba nobilelor idealuri de înflorire a patriei noastre socialiste, de înălțare a ei pe noi culmi de civilizație, de progres și bunăstare.

Acordînd suprema recunoaștere muncii, tovarășul Nicolae Ceaușescu, conducătorul partidului și statului nostru, a înmînat titlul de ,,Erou al Muncii Socialiste'' și ordine ale Republicii Socialiste România clasa I organizațiilor județene de partid, consiliilor populare județene, unităților din industrie, institutelor de cercetare științifică, inginerie tehnologică și de proiectare, precum și altor unități care, prin activitatea lor, și-au adus o contribuție de cea mai mare însemnătate la dezvoltarea de ansamblu a economiei naționale.

Solemnitatea înmînării înaltelor distincții s-a desfășurat într-un moment cu profunde semnificații, constituind o încununare a lucrărilor Plenarei comune a Consiliului Național al Oamenilor Muncii și Consiliului Suprem al Dezvoltării Economice și Sociale.

Este un motiv de aleasă satisfacție și mîndrie patriotică, pentru toți lucrătorii din domeniul chimiei, faptul că Institutul de Cercetări Chimice — București, unitate reprezentativă a Ministerului Industriei Chimice, a primit titlul de ,,Erou al Muncii Socialiste'' după ce, patru ani consecutiv, a ocupat locul I în întrecerea socialistă.

Evocăm și cu acest prilej rolul hotărîtor și contribuția decisivă pe care tovarășa academician doctor inginer Elena Ceaușescu le-a avut la crearea și dezvoltarea Institutului de Cercetări Chimice — București, exprimîndu-ne adînca recunoștință pentru grija statornică pe care o acordă dezvoltării chimiei, cercetării științifice, întregii industrii românești.

Titlul de ,,Erou al Muncii Socialiste'' a mai fost obținut de Întreprinderea de Prelucrare a Aluminiului—Slatina, de Întreprinderea Chimică — ,,Dudești'' și de Întreprinderea de Anvelope ,,Victoria'' — Florești, care, de asemenea, s-au situat patru ani consecutiv pe locul I în întrecerea socialistă.

Pentru ocuparea locului I în această generoasă competiție a muncii, tovarășul Nicolae Ceaușescu a înmînat, în cadrul aceleiași solemnități, ,,Ordinul Muncii'' clasa I unui număr de alte șapte unități aparținînd Ministerului Industriei Chimice, și anume: Combinatul Petrochimic — Pitești; Combinatul de Îngrășăminte Chimice — Tîrgu-Mureș; Întreprinderea de Medicamente — București; Întreprinderea de Aluminiu — Slatina; Centrala de Utilaje și Piese de Schimb pentru Industria Chimică — București; Întreprinderea de Utilaj Chimic — Borzești și Combinatul de Celuloză și Hîrtie — Brăila.

Totodată, prin Decret Prezidențial au fost conferite înalte distincții ale Republicii Socialiste România unui număr impresionant de unități din domeniul chimiei, fapt care constituie nu numai o recunoaștere a muncii pline de abnegație și dăruire, a calității ei, dar și un impuls mobilizator pentru celelalte colective muncitorești din această ramură de vîrf a economiei naționale, care, prin eforturi sporite, pot obține locuri fruntașe în întrecerea socialistă pe anul în curs.

Au obținut ,,Ordinul Muncii'' clasa a II-a pentru ocuparea locului II: Combinatul Petrochimic — Borzești; Întreprinderea de Medicamente și Coloranți ,,Sintofarm'' — București; Fabrica de Anvelope — Luduș; Întreprinderea Filatura de Fire ,,Melana'' — Botoșani și Întreprinderea de Hîrtie Cretată și Carton Ondulat — Ghimbav.

Situîndu-se pe locul al III-lea în întrecerea socialistă, Întreprinderea de Lacuri și Vopsele ,,Policolor'' — București; Întreprinderea de Articole Tehnice din Cauciuc — Brașov; Combinatul de Fibre Sintetice — Săvinești; Combinatul de Fibre Sintetice — Iași și Întreprinderea de Alumină — Tulcea au fost distinse cu Ordinul Muncii clasa a III-a.

De asemenea, pentru ocuparea locului al III-lea, Institutului de Cercetare, Inginerie Tehnologică, Proiectare și Producție pentru Industria Anorganică și Metale Neferoase — București i-a fost conferit ordinul ,,Meritul Științific'' clasa a III-a.

Din textul Decretului Prezidențial reiese cu pregnanță faptul că majoritatea covîrșitoare a unităților recent distinse din cadrul Ministerului Industriei Chimice sînt ctitorii ale celei mai fertile epoci din istoria patriei noastre, epocă inaugurată în urmă cu două decenii de istoricul Congres al IX-lea al Partidului Comunist Român, de cînd, printr-un strălucit act de opțiune politică, la conducerea destinelor noastre a fost ales cel mai iubit și stimat fiu al poporului, tovarășul Nicolae Ceaușescu. Conferirea înaltelor distincții unităților fruntașe constituie un elogiu adus muncii și, totodată, un puternic imbold pentru o activitate mai susținută și mai intensă în acest ultim an al actualului cincinal, pentru îndeplinirea neabătută a sarcinilor viitorului cincinal, așa cum au fost ele stabilite la Congresul al XIII-lea al Partidului Comunist Român.

MIHAIL FLORESCU
ministru secretar de stat la
Consiliul Național pentru Știință și Tehnologie

Orientări și perspective în domeniul ingineriei tehnologice în industria chimică

Grija și atenția de care se bucură activitatea de cercetare științifică, inginerie tehnologică și proiectare, în general, și cea din domeniul industriei chimice, în special, din partea conducerii de partid și de stat, personal a secretarului general al partidului, tovarășul Nicolae Ceaușescu, conferă acestei activități multiple valențe.

Consiliul Național pentru Știință și Tehnologie, din indicația tovarășei academician doctor inginer Elena Ceaușescu prim viceprim-ministru se preocupă prioritar de elaborarea și urmărirea programelor de cercetare științifică și inginerie tehnologică, pentru trecerea la proiectarea și dezvoltarea tehnologică în industria chimică.

De o deosebită atenție s-a bucurat și se bucură cercetarea și ingineria tehnologică în domeniul chimiei, ținînd seamă că în programele partidului industria chimică ocupă un rol determinant pentru dezvoltarea economică a patriei noastre.

Directivele celui de-al XIII-lea Congres al Partidului Comunist Român prevăd pentru industria chimică o dezvoltare într-un ritm mediu anual de 8,5—9%, orientată cu precădere spre prelucrarea superioară a materiilor prime și reducerea consumurilor energetice.

O nouă structură în producția chimică înseamnă dezvoltarea cu prioritate a chimiei polimerilor, a chimiei fine de sinteze organice și a substanțelor pure și ultrapure, metale și reactivi, a biotehnologiilor care valorifică marile descoperiri din microbiologie și ingineria genetică, participarea activă cu noi produse chimice în noua revoluție agrară.

În cincinalul 1986—1990 se prevăd importante creșteri în producția de cauciuc sintetic (109—118%), fibre și fire artificiale și sintetice (110—118%), medicamente pentru uz uman și veterinar (169—185%), îngrășăminte chimice (116—127%).

Întărirea continuă a factorilor calitativi ai dezvoltării economice pe baza aportului cercetării științifice și tehnologice, a introducerii progresului tehnic, constituie trăsătura fundamentală a perioadei pe care o străbatem.

Ridicarea nivelului tehnic și calitativ al produselor, în spiritul «Legii calității produselor și serviciilor» se poate asigura numai prin modernizarea permanentă și proiectarea tehnologiilor existente.

Cercetarea științifică și tehnologică este chemată să urmărească realizarea la cel mai înalt nivel de calitate și eficiență a obiectivelor dezvoltării multilaterale a economiei noastre naționale, și, în acest cadru, cercetării științifice și tehnologice din chimie îi revine sarcina să asigure acel nivel de calitate care să o situeze printre industriile de vîrf, făcînd-o competitivă la nivel mondial.

Un rol important în activitatea de perfecționare tehnologică trebuie să-l aibă tipizarea și standardizarea tehnologiilor, documentațiilor și produselor.

Recenta lege privind tipizarea și standardizarea produselor, construcțiilor și tehnologiilor, normarea tehnică a consumurilor materiale și energetice, ridicarea calității și nivelului tehnic al produselor creează cadrul larg de afirmare a activității inginerești pe tărîmul ridicării economiei la cote superioare.

Proiectării din industria chimică îi revin sarcini importante în elaborarea de proiecte-tip pentru instalațiile tehnologice și de construcții, tipizarea proceselor specifice și a aparatelor, elaborarea unor instalații cu caracter universal.

Normarea științifică a consumurilor materiale prin promovarea unor tehnologii care să asigure valorificarea superioară a resurselor noastre materiale și umane, reducerea consumurilor specifice energetice și materiale, creșterea productivității muncii trebuie să constituie direcția principală spre care să se îndrepte atenția noastră, a tuturor.

Cercetarea științifică și tehnologică în domeniul chimiei trebuie să contribuie substanțial la perfecționarea tehnologiilor, în scopul obținerii de produse cu valoare economică ridicată, paralel cu reducerea consumurilor de materii prime, materiale și energie.

În prezent, are loc pe scară mondială un proces de restructurare a industriei chimice; efectele crizei petrolului din perioadele 1973—1974 și 1979—1980 au avut drept consecință, pe lîngă alternativele de resurse energetice față de scăderea hidrocarburilor și creșterea preocupărilor pentru lărgirea bazei de materii prime destinate industriei petrochimice. Deși hidrocarburile naturale vor constitui în continuare o materie primă de bază, pentru încă multe decenii, acestea nu vor putea acoperi — în condițiile ritmurilor de dezvoltare economică nevoile mereu crescînde ale industriei chimice.

Restructurarea producției chimice este determinată, în primul rînd, de noua bază de materii prime care se realizează prin gazeificarea și lichefierea cărbunilor, valorificarea biomasei, materie primă reproductibilă, producția de hidrogen cu consum de energie redus, prin fotoliză și fotocataliză, care reclamă un volum important de cercetări și experimentări în instalații de capacități reprezentative, care să constituie baza tehnică de proiectare a instalațiilor industriale.

Procesul de restructurare a industriei chimice se referă, în al doilea rînd, la prioritățile chimiei fine, care trebuie să asigure dezvoltarea tuturor ramurilor de vîrf ale economiei moderne: pentru microelectronică, trebuie asigurate materialele semiconductoare, reactivi și rășini; pentru energetica nucleară, industria auto și aviație, precum și pentru procesele microbiologice și de inginerie genetică, produse din ce în ce mai sofisticate, mai pure, mai rezistente și cu proprietăți noi.

În al treilea rînd, dezvoltarea chimiei polimerilor orientează această industrie către termoplaste și elastomeri cu caracteristice speciale, care să permită utilizarea, ca atare sau combinat, în aliaje și materiale compozite, în ramurile cu cea mai mare perspectivă de dezvoltare.

În al patrulea rînd, conservarea, recuperarea și refolosirea cu eficiență tot mai ridicată a tuturor materialelor trebuie să constituie preocuparea de bază în această etapă de dezvoltare a cercetării și ingineriei tehnologice din domeniul chimiei.

În proiectarea instalațiilor chimice de mare capacitate trebuie introduse cele mai noi descoperiri din domeniul automatizării și, în primul rînd, trebuie generalizată folosirea microprocesoarelor pentru conducerea științifică a proceselor tehnologice, electronizarea, prin introducerea tehnicilor de calcul, a mini-și microcalculatoarelor, robotizarea liniilor cu caracter de prelucrare fizică, introducerea liniilor automatizate flexibile în industriile de prelucrare a cauciucului și a materialelor plastice.

Strategia dezvoltării industriei chimice va determina în viitor dezvoltarea cu prioritate a chimiei fine, a microproducției bazate pe sinteze organice, a producției biochimice, dezvoltarea proceselor biotehnologice și bioingineriei, a proceselor de manipulare genetică din ingineria genetică și, în special, a celor bazate pe tehnica ADN-ului recombinant, care trebuie să lărgească gama produselor chimico-farmaceutice, a substanțelor pure și ultrapure — reactivi și metale rare.

Se vor generaliza procesele catalitice. Încă în acest sfîrșit de mileniu, se vor introduce în practica industrială procese catalitice enzimatice, ca și în natură, care operează cu o mare economie energetică, cu intervenții în procesele vieții a unor cantități infime de elemente chimice.

Trebuie să se realizeze o legătură strînsă între cercetarea științifică, ingineria tehnologică, experimentarea proceselor tehnologice și proiectarea instalațiilor industriale. Conexiunile dintre aceste etape sînt hotărîtoare pentru trecerea rapidă a rezultatelor din cercetare în practica de producție, pentru punerea în funcțiune și realizarea parametrilor proiectați și pentru perfecționarea în continuare a instalațiilor tehnologice prin introducerea sistematică a celor mai noi descoperiri din științele chimiei și ingineriei, din informatică și cibernetică.

Chimia, — ca știință fundamentală a naturii, ingineria, — ca știință de bază a dezvoltării social-economice, au caracter dialectic și funcțiuni revoluționare, de schimbare și reînnoire continuă. Proiectarea, ca și cercetarea, trebuie să se îndrepte mereu spre nou, să-l introducă în viața cotidiană a oamenilor, a societății.

Numai în acest fel vom putea crea o industrie chimică modernă, eficientă și competitivă, la nivelul cerințelor epocii celor mai mari înfăptuiri ale poporului nostru, în condițiile revoluției științifico-tehnice contemporane.

La crearea industriei chimice moderne în țara noastră au contribuit în cele patru decenii care au trecut de la Revoluția de eliberare națională și socială, antifascistă și antiimperialistă, cercetători, proiectanți, cadre universitare și din învățămîntul politehnic, ingineri din concepție și producție. Astăzi multe cadre tinere sînt chemate să preia — pentru a duce mai departe — activitatea complexă de ridicare a industriei chimice românești pe trepte tot mai înalte de dezvoltare, spre culmile înalte ale societății comuniste.

Cercetarea științifică are misiunea de a descoperi noi produse și tehnologii, ingineria tehnologică, de a introduce cele mai moderne descoperiri din mecanica fină și electronică, proiectarea, de a promova instalații complet automatizate și cibernetizate, linii automate flexibile în prelucrare, iată contribuția de seamă pe care trebuie să o aducă chimia în noua revoluție tehnico-științifică.

Marea atenție de care se bucură din partea partidului și guvernului, dorința tuturor lucrătorilor din ramură de a-și aduce aportul lor substanțial la creșterea eficienței și a productivității muncii la activitatea de modernizare și perfecționare constituie garanții privind progresul continuu al industriei noastre chimice.

ARISTINA PAROTĂ

Progresul tehnic și eficiența economică în industria detergenților

C.Z.: 661.185(001)

Se prezintă o trecere în revistă a situației actuale a industriei de detergenți. Sînt comparate producția și consumul de detergenți sintetici din țări capitaliste dezvoltate, din țări socialiste, din țări în curs de dezvoltare, precum și din țara noastră. Analizarea tehnologiilor de fabricare a detergenților permite constatarea că actuala criză energetică nu este restrictivă pentru industria de detergenți, deoarece procedeele petrochimice moderne creează disponibilități de materii prime prin valoarea adăugată țițeiului brut. Se prezintă efectele ce se pot obține prin aplicarea strategiei propuse privind dezvoltarea și diversificarea producției de detergenți.

A review of the present stage of the detergents industry is presented. A comparison is made between production and consumption of synthetic detergents in developed western countries, socialist countries, developing countries as well as in Romania. The analysis of detergents manufacturing technologies indicates the fact that the nowadays energetic crisis is not restrictive for the detergents industry, because the modern petrochemical processes make available raw materials by the added value of the crude oil. The paper presents the effects that can be obtained by applying the proposed strategy regarding the development and diversification of detergents production.

Делается обзор актуального состояния промышленности детергентов. Сравниваются производство и потребление синтетических детергентов в развитых капиталистических странах, социалистических странах, развивающихся странах, а также в нашей стране. Анализ технологий производства детергентов позволяет констатировать, что современный энергетический кризис не мешает развитию этой отрасли поскольку передовые нефтехимические процессы оберегают сырье посредством стоимости, прибавляемой к сырой нефти. Перечисляются эффекты, которые могут быть получены с помощью намеченной стратегии развития производства и расширения ассортимента детергентов.

O caracteristică esențială a epocii noastre este căutarea „noului", ceea ce impune orientarea cu precădere către problemele de maxim interes practic în scopul satisfacerii cerințelor sporite ale omenirii.

Progresul tehnic apare astfel ca o condiție necesară a progresului economic și social, ceea ce și este în fapt.

În ceea ce privește detergenții, însăși apariția lor reprezintă acel „nou", generator de progres, iar evoluția dezvoltării lor oferă imaginea dezvoltării societății contemporane, consumul de detergenți fiind expresia gradului de confort și dezvoltare a societății.

Dacă se reprezintă pe același grafic (fig. 1) evoluția producției de săpun, detergenți sintetici într-un interval de 20 de ani (1950—1970), se poate observa o creștere mare pentru producția de detergenți, și o scădere marcantă pentru producția de săpun [1]. Curbele au aceeași formă atît pentru țările Europei de Vest, cît și pentru Japonia și S.U.A.

Producția mondială de detergenți este dominată de țările capitaliste dezvoltate, după cum se vede din datele prezentate în tabelul 1 [2].

În perioada 1967—1977, producția mondială de detergenți a crescut de la 6,4 mil.t. la circa 12 mil.t adică într-un ritm mediu anual de circa 6%. În ultimii ani, datorită puternicei crize energetice și de materii prime cu care este confruntată omenirea, ritmul de creștere al producției de detergenți a scăzut pînă la circa 3%.

Detergenții lichizi se folosesc de relativ puțin timp și au cîștigat mai repede teren în S.U.A., decît în Europa. Astfel, în S.U.A., producția de detergenți lichizi a reprezentat în 1980 circa 20% din totalul detergenților fabricați, iar în 1982 peste 21%.

În Europa, producția de detergenți lichizi reprezenta în 1980 numai 1% din totalul sortimentelor, deși în unele țări dezvoltate procentul era mare (Olanda 30,7%, Belgia 27%, Franța 20%). Pentru

Dr. ing. ARISTINA PAROTĂ, Intreprinderea „Dero" — Ploiești

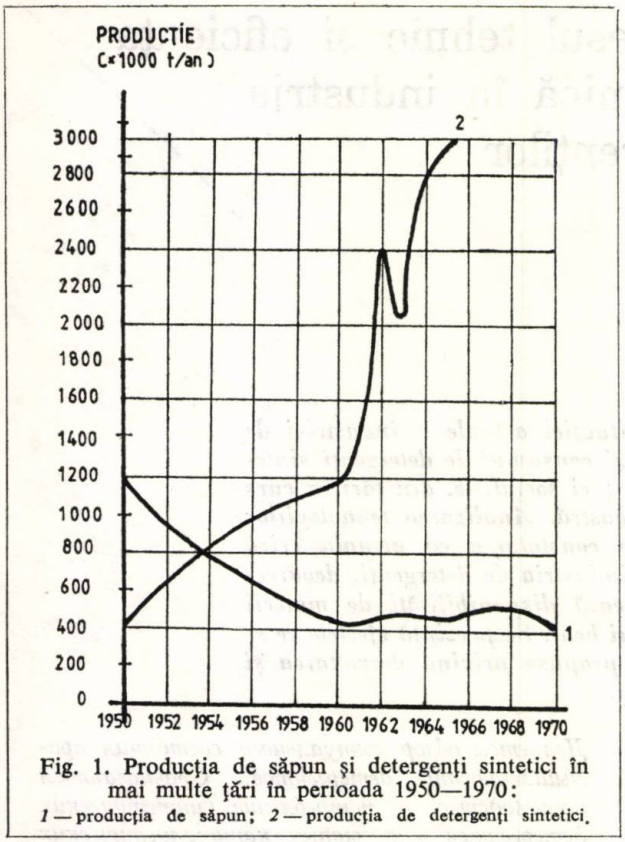


Fig. 1. Producția de săpun și detergenți sintetici în mai multe țări în perioada 1950—1970:
1 — producția de săpun; *2* — producția de detergenți sintetici.

genții granulați, detergenții lichizi începînd să se fabrice abia în ultimii ani.

Cifra de 825 mii t detergenți produși de U.R.S.S., a condus la ocuparea locului III în lume, după S.U.A. și R.F.G.

Analizînd producția de detergenți obținută în țările în curs de dezvoltare se constată și aici tendința de înlocuire treptată a săpunului cu detergenți, mai ieftini, avînd baza de materii prime asigurată de petrochimie, și mai economici în procesul de spălare. Piețele acestor țări sînt o bază bună de desfacere a excesului de produse de spălare din țările capitaliste cît și din țările socialiste.

În ceea ce privește consumul de detergenți, crește și el ca urmare a progresului tehnic. Astfel, în perioada 1960—1980 se înregistrează o creștere medie anuală a consumului de 5,1% (tabelul 3) [4].

Pe clase de produse, creșterea este mai mare la detergenții lichizi.

Capacitățile existente și cele prevăzute a intra în funcțiune în următorii cîțiva ani, vor permite realizarea unui consum mondial (exclusiv China) de detergenți de circa 31 mil. t.

În 1980, cel mai mare consum de detergenți îl înregistrează S.U.A., cu peste 29 kg/locuitor, urmează Europa de Nord, Vest și Sud (inclusiv Turcia) cu 15,9 kg/locuitor și America Latină cu 7,1 kg/locuitor.

Consumul de detergenți în țările socialiste se prezintă în tabelul 4 [5].

Tabelul 1

EVOLUȚIA PRODUCȚIEI MONDIALE DE DETERGENȚI SINTETICI în mii t.

Continente	1967	1970	1975	1976	1977	1980	Pondere în total în 1980 %
Total mondial din care:	6 420	8 480	10 230	10 750	11 600	15 800	100
Africa	70	90	110	120	140	154	1,2
America de Nord	2 600	2 850	2 900	2 910	2 980	3 878	25,7
America de Sud	230	280	420	450	520	575	4,5
Asia	535	800	1 030	1 200	1 300	1 430	11,2
Europa (inclusiv U.R.S.S.)	2 870	4 300	5 560	6 050	6 420	7 062	55,3
Oceania	115	160	210	220	240	264	2,1

1985 se preconizează o creștere a producției de detergenți lichizi la nivelul întregului continent european de pînă la 25% din totalul de detergenți produși.

În Japonia, în schimb, încă din 1978, detergenții lichizi reprezentau 30% din totalul detergenților sintetici produși în acel an.

În ceea ce privește țările socialiste, ritmul mediu anual de creștere a producției de detergenți în perioada 1970—1980 a fost de 7%, superior celui înregistrat în lume pe ansamblu.

Se remarcă, în primul rînd, U.R.S.S., cu o producție fizică de detergenți de circa 825 mii t în 1980, ceea ce reprezintă circa 50% din producția de detergenți a țărilor socialiste [3] (tabelul 2).

Cu excepția R. D. Germane, care are o producție comparabilă cu cea a principalilor producători vest-europeni, celelalte țări socialiste au acordat, pînă acum, o atenție sporită dezvoltării extensive a producției de detergenți. Ponderea o constituie deter-

Tabelul 2

PRODUCȚIA DE DETERGENȚI PE ȚĂRI ȘI SORTIMENTE ÎN 1980

mii t

Țara	Detergenți sintetici			Total agenți de spălare
	granulați	lichizi	total	
Albania	lipsă date	—	—	8,2
Bulgaria	39	—	39,3	64,3
Cehoslovacia	56,8	1	57,8	93,7
R. D. Germană	91,6	10	101,6	127,9
Ungaria	76,3	5	81,3	101,4
Polonia	155,0	6	161,0	437,0
România	81,9	4,9	86,8	169,7
U.R.S.S.	lipsă date		825,0	1 765,0
Iugoslavia	162,1	—	162,1	182,7
China	lipsă date		257,0	2 057,0
Cuba	lipsă date		130,0	192,0
R. P. D. Coreeană	lipsă date		—	83,2

Tabelul 3

CONSUMUL MONDIAL DE DETERGENȚI PE CATEGORII DE PRODUSE, mii t

	1976	1983	Rata creșterii %
Detergent praf	8 700	13 800	4,3
Detergent lichid + pastă	4 200	7 900	10,0
Total detergenți	12 900	21 700	6,3
Total produse spălare	18 200	25 100	5,1

Tabelul 4

CONSUMUL DE DETERGENȚI ÎN 1981 ÎN UNELE ȚĂRI SOCIALISTE kg/locuitor

Țara	Consum
R. D. Germană	14,8
Ungaria	10,5
Cehoslovacia	7,0
U R.S.S.	5,8
Bulgaria	5,2
România	4,4
Polonia	4,0
Iugoslavia	4,0

În țările în curs de dezvoltare, consumul de detergenți a crescut în perioada 1960—1980 în medie de la 0,5 la 2,2 kg/locuitor.

Fenomenul deosebit de complex al dezvoltării producției și consumului de detergenți, a influențat și dezvoltarea industriei de detergenți în țara noastră.

Pînă în 1955 s-au produs în țară, ca produse de spălare, numai săpunuri, iar pentru asigurarea auxiliarilor necesari industriei textile și de pielărie, se realizau uleiuri vegetale sulfatate și acizi sulfonici rezultați din rafinarea fracțiunilor petroliere.

Detergenții au început să se fabrice în țară din anul 1957 la Uzina Petrochimica nr. 2, azi Întreprinderea de detergenți DERO — Ploiești, pe baza unui procedeu original, avînd ca substanță activă de spălare alchil aril-sulfonații în amestec sinergetic cu alcooli secundari sulfatați, rezultați din benzine și motorine de cracare termică. Producția de detergenți în R.S.R. este prezentată în tabelul 5.

Detergenții lichizi apar pe piața românească în 1970, (circa 1000 t), fiind produși de Întreprinderea de detergenți-Timișoara, apoi se completează cu o nouă capacitate de 4 000 t/an prin intrarea în funcțiune a unei instalații la Întreprinderea de detergenți DERO Ploiești.

Problemele principale care trebuie rezolvate în industria de detergenți și de materii prime pentru aceștia sînt legate de criza mondială de petrol și energie, cît și de poluarea apelor și mediului înconjurător.

Pentru reducerea consumului de energie electrică și termică se acționează în următoarele direcții:

— perfecționarea continuă a tehnologiilor de condiționare a detergenților granulați și introducerea de noi metode, de mare productivitate și consumuri minime de gaz metan;

— mecanizarea operațiilor de descărcare în transportul sărurilor de condiționare;

— extinderea sistemului de transport pneumatic al detergenților spre mașinile de ambalat, alimentînd sistemul de transport pe benzi de cauciuc, mari consumatoare de energie electrică;

— crearea de tehnologii eficiente de spălare a gazelor arse de la atomizoare pentru recuperarea căldurii, inclusiv de protecție a mediului ambiant.

Din mulțimea de tehnologii apărute pe plan mondial pentru industria de detergenți, la noi sînt în curs de aplicare cu efecte pozitive în reducerea consumului de materii prime și energie, următoarele:

— tehnologia de fabricare a detergenților lichizi de concentrație ridicată;

— tehnologia de condiționare a detergenților prin contactarea substanțelor active prin pulverizarea peste masa de săruri de adaos;

— tehnologia de condiționare cu pulverizare pe o masă de săruri, amestec ce se realizează prin rotirea întregii aparaturi;

— tehnologia de condiționare a detergenților în pat fluidizat;

— tehnologia de condiționare mixtă (atomizare cuplată cu pat fluidizat).

Caracterizate pe scurt, aceste tehnologii permit fabricarea detergenților fără consum de gaze, cu un consum de energie electrică cu 20—30% mai mic decît consumurile realizate în actualele procese teh-

Tabelul 5

PRODUCȚIA DE DETERGENȚI ÎN REPUBLICA SOCIALISTĂ ROMÂNIA, t

	Forma de prezentare	1960	1965	1970	1972	1982	1983	1984
Total MICh din care:	Granulați	1 900	17 000	31 300	53 400	86 000	97 000	95 000
	Lichizi	—	100	1 000	2 600	5 500	6 600	6 500
Întreprinderea de detergenți Dero-Ploiești	Granulați	1 850	12 000	20 000	22 000	40 000	35 000	33 500
	Lichizi	—	100	300	500	3 500	3 700	3 300
Întreprinderea de detergenți Timișoara	Granulați	50	5 000	11 300	17 400	18 200	25 400	22 000
	Lichizi	—	—	700	2 000	2 000	2 900	3 000

nologice, iar aparatura este mai uşoară, deci un volum de investiţii cu 50% mai mic decît în cazul instalaţiilor clasice de fabricare a detergenţi.or granulaţi.

Preponderente pentru materiile prime necesare industriei de detergenţi sînt liniile privind chimizarea cărbunelui (sintezele Fischer-Tropsch, Oxosinteza), chimizarea şişturilor bituminoase, chimizarea *n*-parafinelor, precum şi chimizarea avansată, extracţia pe site moleculare a *n*-parafinelor din petrol pentru alchilarea lor la benzen, în scopul obţinerii liniar-alchil-benzenului, agentul de suprafaţă cel mai apreciat pentru condiţionarea detergenţilor.

Deoarece în perspectivă producţia de detergenţi a ţării se va dezvolta de 1,8—2 ori faţă de existent, se impune creşterea corespunzătoare a bazei de materii prime constituente şi anume agenţii de suprafaţă, dintre care liniar-alchil-benzen sulfonatul de sodiu (LABS) va continua să deţină ponderea principală, deoarece agenţii cu catenele cît mai liniare prezintă un grad ridicat de biodegradabilitate. Se propune înlocuirea treptată a acestuia cu următoarele substanţe active: sulfonaţi de alcooli graşi (biodegradabili 100%), *n*-parafine sulfonate şi alfaolefine sulfonate.

De asemenea, se propune să se dezvolte producţia de acizi graşi fabricaţi prin oxidarea parafinei naturale, deoarece în acest fel se valorifică superior parafina extrasă din ţiţei.

După agenţii de suprafaţă, alţi componenţi importanţi în reţeta detergenţilor sînt agenţii dedurizanţi pentru apă, polifosfaţii. Cu toate că polifosfaţii sînt cei mai eficienţi agenţi dedurizanţi, datorită efectelor lor poluante, conţinutul lor în reţete este limitat la maximum 20%, iar în viitor se preconizează înlocuirea parţială cu zeoliţi.

Pînă în prezent se poate înlocui 25% din tripolifosfatul de sodiu fără modificări negative ale calităţii detergenţilor; urmează să se clarifice problemele tehnologice legate de sinteza aluminosilicaţilor şi, în special, problemele de ambalare, transport şi de preţ (preţul zeoliţilor este de trei ori mai mare decît al tripolifosfatului de sodiu).

În domeniul sărurilor de condiţionare, tendinţa este de a utiliza activatori de perborat pentru a face posibilă eliberarea oxigenului activ la temperaturi scăzute (35—40°C). În ţara noastră s-au făcut încercări cu tetracetilglicoluril şi pentaacetilglucoză. Dar aceste produse prezintă dezavantajul preţului ridicat şi al cantităţii mari necesare.

În condiţiile crizei economice actuale, alegerea materiilor prime ce intră în componenţa produsului finit capătă o mare importanţă. Pentru dezvoltarea producţiei de detergenţi criteriul de analiză şi departajare a diferitelor variante, pe lîngă cel de eficienţă este şi cel al consumului energetic minim.

Se propun astfel următoarele înlocuiri:

— ambalajele din carton duplex să fie înlocuite cu ambalaje din materiale plastice, obţinînd importante reduceri de greutate, rezistenţă mai bună la intemperii, prelungirea vieţii ambalajului, posibilităţi de refolosire;

— 3—4% din substanţa activă scumpă şi deficitară (alcooli graşi, liniar — alchil-benzen) să se înlocuiască cu săpun realizînd astfel sortimente noi cu putere mare de spălare şi spumare redusă;

— 8—10% din sulfatul de sodiu să fie substituit cu carbonat de sodiu, mai ieftin:

— perboratul de sodiu să fie înlocuit parţial cu percarbonat de sodiu.

Efectul economic al acestor acţiuni se estimează la un spor de venit net de circa 37 mil. lei/an pentru toată industria de detergenţi.

Perfecţionările tehnologice ce vor fi aduse în perioadele viitoare instalaţiilor existente şi tehnologiile noi moderne ce vor fi aplicate asigură condiţii să se realizeze o producţie de detergenţi de 3,3 ori mai mare decît producţia obţinută în 1981.

Pentru asigurarea bazei de materii prime pentru producţia de detergenţi din etapa viitoare, se impune devansarea şi reconsiderarea unor investiţii deosebit de importante, după cum urmează:

— Construirea unei instalaţii de metasilicat de sodiu granulat necesar pentru condiţionarea la rece în locul silicatului de sodiu lichid;

— Dezvoltarea producţiei de înălbitori optici cu efect mare de albire şi cu posibilităţi de folosire şi la detergenţii lichizi.

— Finalizarea soluţiilor de stabilizare a percarbonatului de sodiu şi dezvoltarea producţiei ca înlocuitor al perboratului de sodiu.

— Devansarea cercetărilor pentru sinteza aluminosilicaţilor în vederea realizării unei instalaţii industriale.

— Perfecţionarea procesului de fabricaie a acizilor graşi sintetici pentru a permite o calitate superioară la alcoolii graşi sintetici.

Noile tehnologii ce se vor realiza şi aplica, vor asigura condiţii de dezvoltare a producţiei de detergenţi în viitor, în condiţiile actualei crize de energie şi de materii prime, contribuind la valorificarea superioară a tonei de ţiţei, diminuarea consumului de energie şi creşterea productivităţii muncii, a eficienţei economice, cît şi la lărgirea exportului de tehnologii şi produse.

Dezvoltarea producţiei de detergenţi va stimula perfecţionări şi randamente superioare în industria petrochimiei prin adîncirea prelucrărilor secundare (separării de n-parafine din fracţiuni distilate de ţiţei pentru liniar alchilbenzen, oxidarea parafinei la acizi graşi şi apoi transformarea lor în alcooli sintetici, alchilfenoli şi alcooli graşi etoxilaţi şi sulfataţi etc.) şi va conduce la creşterea producţiei valorice şi fizice, prin reducerea cantităţii de ţiţei prelucrat (circa 320 mii t/an ţiţei care nu trebuie să se mai importe urmare a prelucrărilor avansate, deci şi o reducere a efortului valutar al ţării).

Deci există condiţii ca în actuala etapă de criză energetică, prin soluţii tehnologice mai performante şi progres tehnic, să se creeze mari posibilităţi pentru dezvoltarea producţiei naţionale de detergenţi, pe bază de materii prime petrochimice.

Concluzii

1. Din analiza producţiei şi consumului de detergenţi în ţări capitaliste dezvoltate, se observă o creştere lentă a producţiei, de 1—2%/an, abundenţa acestor produse pe piaţă şi consumurilor foarte

mari pe persoană şi an impunînd chiar limitarea dezvoltării fabricării detergenţilor.

Se remarcă o creştere a producţiei de detergenţi lichizi, creştere care se accentuează odată cu criza mondială energetică.

2. Ţările socialiste au făcut eforturi pentru o dezvoltare continuă a producţiei, pentru asigurarea populaţiei cu un minim de consum de săpun şi detergenţi. Cererea este în continuă creştere şi ea va fi satisfăcută în etapele următoare, prin construirea de noi capacităţi de producţie.

3. Ţările în curs de dezvoltare sînt o bază bună de desfacere a excedentului de produse de spălare din ţările capitaliste şi din cele socialiste.

4. Ţara noastră a obţinut succese însemnate în dezvoltarea industriei de detergenţi, prin dotarea întreprinderilor cu tehnică avansată, aptă să obţină produse de cea mai bună calitate, prin realizarea unor produse cu înalt nivel tehnic şi calitativ care să poată satisface mai bine exigenţele beneficiarilor interni şi externi, dar să aibă şi eficienţă economică mai înaltă.

5. Restricţia de energie este relativă pentru producţia de detergenţi, deoarece, prin procesele tehnologice petrochimice se creează disponibilităţi de materii prime prin valoarea adăugată ţiţeiului brut şi gazelor naturale în fiecare sector de prelucrare şi de consum.

Bibliografie

1. FLETT, L. Soap a Sanitary Chemicals, New York, nr. 28, 1952, p. 36.
2. * * * „Household and Personal Products Industry" New York, S.U.A., nr. 1, 1980, p. 32.
3. * * * „Chemical Purchasing", New York, S.U.A., nr. 10, 1982, p. 36
4. * * * Chemische Industrie, Berna, Elveţia, nr. XXX, aug. 1984.
5. * * * Europa Chemie, R.F.G., Dusseldorff, 1982, p. 16.

Intrat în redacţie: 16.II.1985

recenzii

G. HEUBLEIN, P. HALLPAP, S. HAUPTMANN şi G. MANN: Einführung in die Reaktionstheorie. **Introducere în teoria reacţiilor.** VEG Deutscher Verlag für Grundstoffindustrie, Leipzig, 1984, 375 pag.

Prezicerea desfăşurării reacţiilor chimice şi conducerea lor sînt sarcinile fundamentale ale chimiştilor. Acest scop nu poate fi atins nici pe o cale pur empirică, nici pe una pur teoretică. Teoria şi experimentul se întrepătrund şi se întregesc în chimie, una stimulînd pe cealaltă pe calea progresului.

Volumul prezentat are drept scop să familiarizeze pe chimişti cu desfăşurarea, elucidarea şi conducerea reacţiilor chimice, selectînd cunoştinţele de chimie fizică necesare. Comportarea chimică a substanţelor este legată de noţiunile de stabilitate şi reactivitate, iar transformarea lor de structură şi condiţii de reacţie.

Cartea este împărţită în 10 capitole. Primul capitol se ocupă cu legătura chimică. Sînt descrise legăturile chimice cu ajutorul orbitalilor atomici şi moleculari, insistîndu-se asupra legăturilor localizate şi delocalizate. Paragrafe speciale sînt destinate structurii aromatice şi combinaţiilor complexe. În final, se descriu indicii chimici de reactivitate şi rolul jucat de orbitalii de frontieră în interacţiunea dintre doi centri de reacţie.

Capitolul al 2-lea este rezervat echilibrului chimic, redînd principalele noţiuni legate de legea acţiunii maselor, a instalării echilibrului şi posibilităţii de influenţare a lui. Pe scurt, este apoi descrisă modificarea funcţiilor termodinamice de stare în cursul reacţiilor chimice, cu exemple pentru ecuaţia Gibbs-Helmholtz. Termodinamica statistică este însă sumar menţionată.

Capitolul al 3-lea este dedicat cineticii chimice fiind structurat pe trei obiective, şi anume: obţinerea de legi cinetice, obţinerea de dovezi asupra mecanismelor de reacţie şi concluzii desprinse din primele două obiective privitoare la conducerea reacţiilor chimice. Sînt descrise legile cinetice întîlnite în practica uzuală de către chimişti.

Capitolul al 4-lea se ocupă cu teoria complexului activat, insistînd asupra suprafeţelor de potenţial, coordonatelor de reacţie, ecuaţiei lui Eyring şi interpretării macroscopice a complexului activat. Un loc aparte este rezervat informaţiilor care pot fi obţinute din entalpia şi entropia de activare, ca şi concluziilor ce se pot desprinde din diagramele profilelor de energie.

Capitolul al 5-lea descrie procesele chimice elementare. După o clasificare a lor ţinînd seama de modificările structurale, sînt redate, pe rînd, procesele asociative, diasociative şi cele de substituţie radicalică, nucleofilă sau electrofilă. Sînt menţionate şi stereoizomerizările, procesele cu transfer de electron şi cele în care excitarea se face cu ajutorul radiaţiilor.

Capitolul al 6-lea se ocupă cu descrierea unor metode selecţionate pentru elucidarea mecanismelor de reacţie, cinetice şi necinetice. Sînt astfel prezentate analiza elementară, marcarea cu izotopi radioactivi şi metodele chimice pentru evidenţierea indirectă a intermediarilor de reacţie, fie că sînt radicali, ioni sau specii neutre. Sînt descrise apoi, sumar, metodele fizice mai des folosite: conductibilitatea electrică, măsurătorile dielcometrice, spectroscopia în UV-vis, IR, NMR, RES şi ESCA.

Capitolul al 7-lea este dedicat relaţiilor dintre structură, reactivitate şi selectivitate pentru diferite tipuri de reacţii: disociative, asociative, periciclice, de substituţie şi cu transfer de sarcină. Se descriu apoi amănunţit relaţiile lineare ale energiei libere: ecuaţiile Hammett, Taft, Swain-Scott şi Edwards.

Capitolul al 8-lea prezintă influenţa factorilor externi: concentraţia reactanţilor, temperatura, presiunea, natura catalizatorilor şi a solvenţilor asupra desfăşurării reacţiilor chimice.

Ultimul capitol se referă la posibilităţile de conducere a reacţiilor chimice, cu ilustrări din domeniul reacţiilor catalitice, a celor de polimerizare şi a celor biologice. În acest context, sînt prezentate şi relaţiile dintre structură şi activitate biologică ale unor compuşi.

Scrisă într-un stil limpede, concis, curgător şi bine structurată, cartea este utilă oricărui chimist care doreşte să sintetizeze substanţe chimice pe baze ştiinţifice.

N. I. IONESCU

JANA RUSSU
LUCIA BEU
DORIN BREAZU
ILEANA FĂRCĂȘANU
GHEORGHE BORA

Cercetări în domeniul sintezei bis(6-metil-5-hidroxi-4-hidroximetil-3-metilpridin)-disulfurii

II. Studii analitice în optimizarea sintezei bis(6-metil-5-hidroxi-4-hidroximetil-3--metilpiridin)-disulfurii

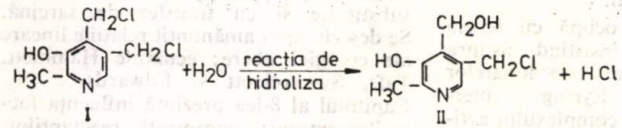
C.Z.: 547.822.1(001.6)

S-a studiat sintezabis(6-metil-5-hidroxi-4-hidroximetil-3-metilpiridin)-disulfurii prin metode analitice. Pentru a se obține produse pure cu productivitate mare s-a efectuat analiza prin cromatografie pe strat subțire a derivaților izolați și a soluțiilor de reacție. S-au determinat constantele de disociere și de viteză ale reacțiilor de hidroliză a 2-metil-3-hidroxi-4,5-diclormetilpiridinei la 2-metil-3-hidroxi-4-hidroximetil-5-clormetilpiridină. Rezultatele au confirmat datele obținute cu ajutorul modelului matematic al căii de sinteză stabilite anterior.

The synthesis of bis(6-methyl-5-hydroxi-4-hydroxymethyl-3-methyl-pyridine)-disulphide was studied by means of analytical methods. The TLC of the isolated derivatives and of the reaction solutions was performed in order to obtain pure products with high yields. The dissociation and the rate constants of the hydrolysis reaction of 2-methyl-3-hydroxy-4,5-dichloromethyl-pyridine to 2-methyl-3-hydroxy-4-hydroxymethyl-5-chloromethyl-pyridine were determined. The results confirmed the data obtained by means of the mathematical model of the synthetic path previously established.

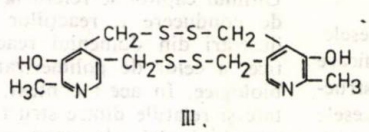
Был изучен синтез бис(6-метил-5-гидрокси-4-гидроксиметил-3-метилпиридин)-дисульфида с помощью аналитических методов. Проводилась ТСХ изолированных соединений и растворов реакции с целью получить чистые вещества с большой производительностью. Были определены константы диссоциации и скорости реакций гидролиза 2-метил-3-гидрокси-4,5-дихлорметилпиридина на 2-метил-3-гидрокси-4-гидроксиметил-5-хлорметил-пиридин. Результаты подтвердили данные, полученные с помощью математической модели выбранного способа синтеза.

Într-o lucrare anterioară [1], s-a ajuns la concluzia că etapa cea mai importantă în sinteza bis(6-metil-5-hidroxi-4-hidroximetil-3-metilpiridin)-disulfurii (PIRITINOL) o constituie hidroliza selectivă a 2-metil-3-hidroxi-4, 5-diclormetilpiridinei (I) la 2-metil-3-hidroxi-4-hidroximetil-5-clormetil-piridină (II) conform reacției:



I II

Determinarea cromatografică a produșilor reacției obținuți în diverse condiții de sinteză a dus la concluzia existenței unor derivați secundari de tipul

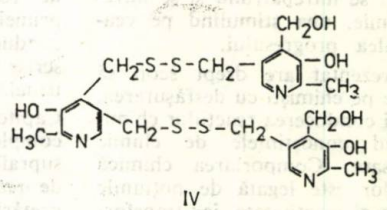


III.

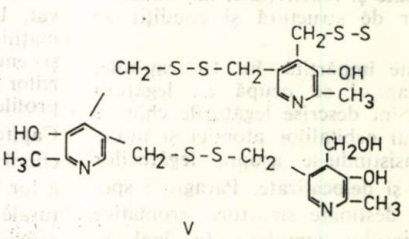
(III), (IV), (V), care impurifică produsul (II), în cazul unei hidrolize incorect conduse.

Chim. JANA RUSSU, dr. chim. LUCIA BEU, chim. DORIN BREAZU, chim. ILEANA FĂRCĂȘANU și chim. GHEORGHE BORA, Institutul de Cercetări Chimico-Farmaceutice — Cluj-Napoca.

Cromatografierea produsului obținut în condițiile de sinteză stabilite anterior [1] demonstrează că acesta nu prezintă spoturi secundare și are un conținut corespunzător.



IV



V

S-au studiat, de asemenea, spectrele în UV ale substanțelor (I) și (II) în soluție acidă, bazică și tampoane de diverse *p*H-uri, stabilindu-se constantele de disociere ale produsului (I). Constantele de

viteză ale reacţiei de hidroliză s-au determinat urmărind variaţia *p*H-ului în timp şi la diferite temperaturi.

Partea experimentală

Substanţe şi reactivi

În experimentări, s-au utilizat substanţa (I), purificată, cu concentraţia determinată prin dozare de clor şi azot, şi substanţa (II), a cărei puritate a fost, de asemenea, testată. Ceilalţi reactivi şi solvenţi au fost p.a.

Analiza cromatografică pe strat subţire

Ca fază staţionară s-au utilizat plăci cu adsorbant silicagel $H_{254}F$ Merck, de 20×10 cm şi 0,250 mm grosime. Faza mobilă: cloroform — hexan (80:20). S-a folosit tehnică ascendentă, unidimensională, în atmosferă nesaturată. Detectare: H_2SO_4 conc. 40% în metanol şi încălzire la 105°C timp de 5 min.

În figura 1 se prezintă o cromatogramă ce indică poziţia spoturilor materiei prime (*a*), ale intermediarilor (*b*, *c*,) şi ale produşilor finiţi puri şi impurificaţi în sinteza Piritinolului.

Determinări spectrale

Determinările spectrale în UV s-au efectuat cu un aparat Zeiss VSU 1, cuve de 1 cm, concentraţia soluţiilor de $0{,}03.10^{-4}$ M, în HCl şi NaOH 0,1 N şi în tampoane, la diferite *p*H-uri.

Determinarea pH-ului

S-a făcut cu un *p*H-metru Orion, cu electrod de sticlă şi electrod standard de calomel.

Rezultate şi discuţii

Cromatografia pe strat subţire a produşilor ce intervin în sinteza Piritinolului este prezentată în figura 1.

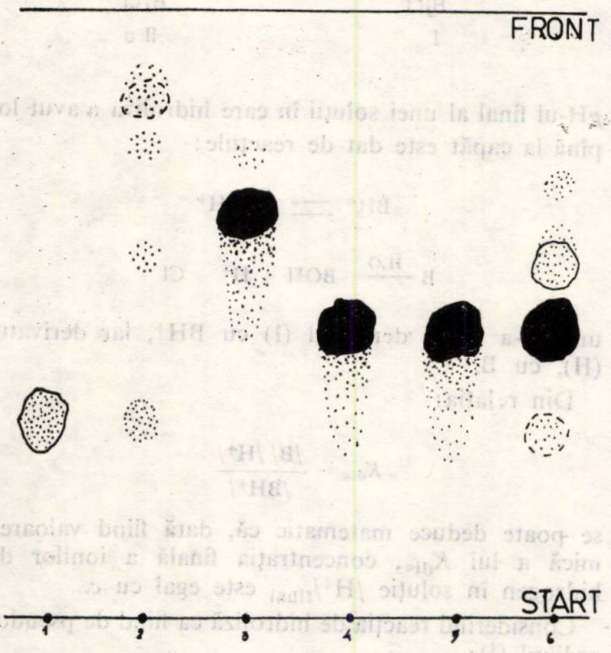


Fig. 1:
1 — vitamina B_6; *2* — diclorderivatul vitaminei B_6; *3* — monoclorderivatul vitaminei B_6; *4* — Piritinol clorhidrat; *5* — Piritinol bază; *6* — Piritinol impur.

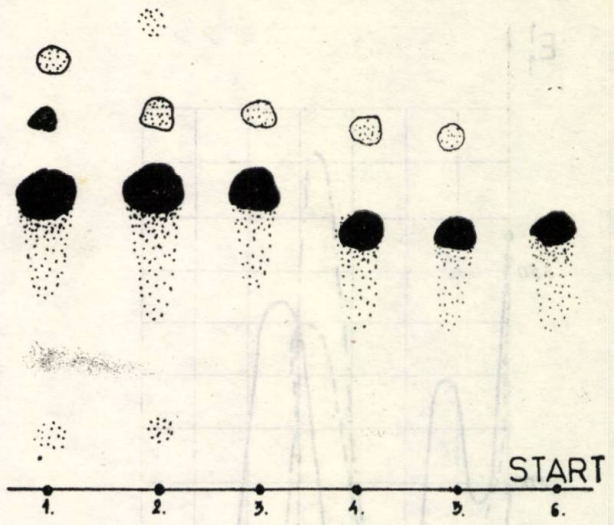


Fig. 2. Diclorderivat 1: 20 apă, la diferite temperaturi:
1 — 18°C; *2* — 25°C; *3* — 40°C; *4* — 60°C; *5* — 70°C; *6* — 80°C.

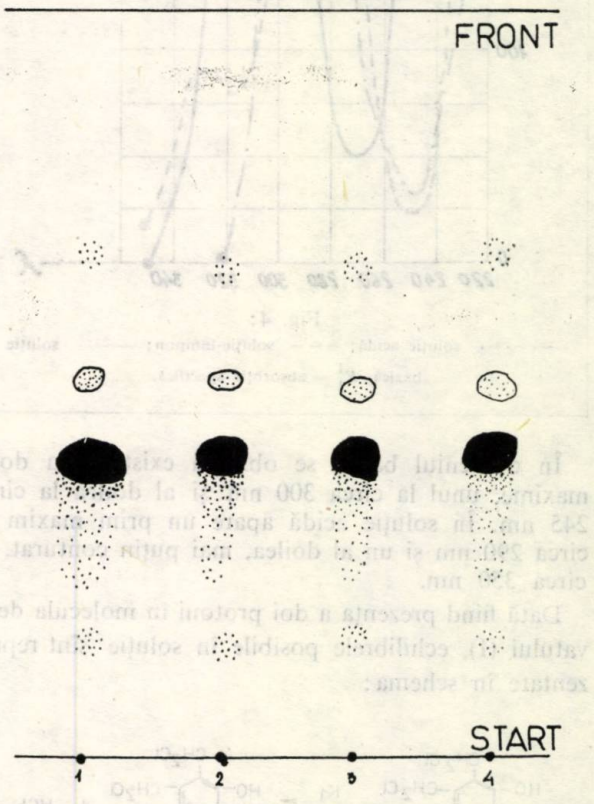


Fig. 3. Diclorderivat la 25°C. Reacţie în timp:
1 — 0 min; *2* — 15 min; *3* — 30 min; *4* — 60 min.

În figura 2, este prezentată o cromatogramă a produsului (II), obţinut în diverse condiţii de hidroliză, iar în figura 3, cromatografia aceloraşi produşi de hidroliză, la diferite intervale de timp.

Spectrele substanţei (I) în soluţii de diverse *p*H-uri sînt prezentate în figura 4.

S-a constatat că poziţia şi intensitatea maximelor variază în funcţie de *p*H şi că poziţia maximelor şi variaţia extincţiilor sînt identice pentru substanţele (I) şi (II).

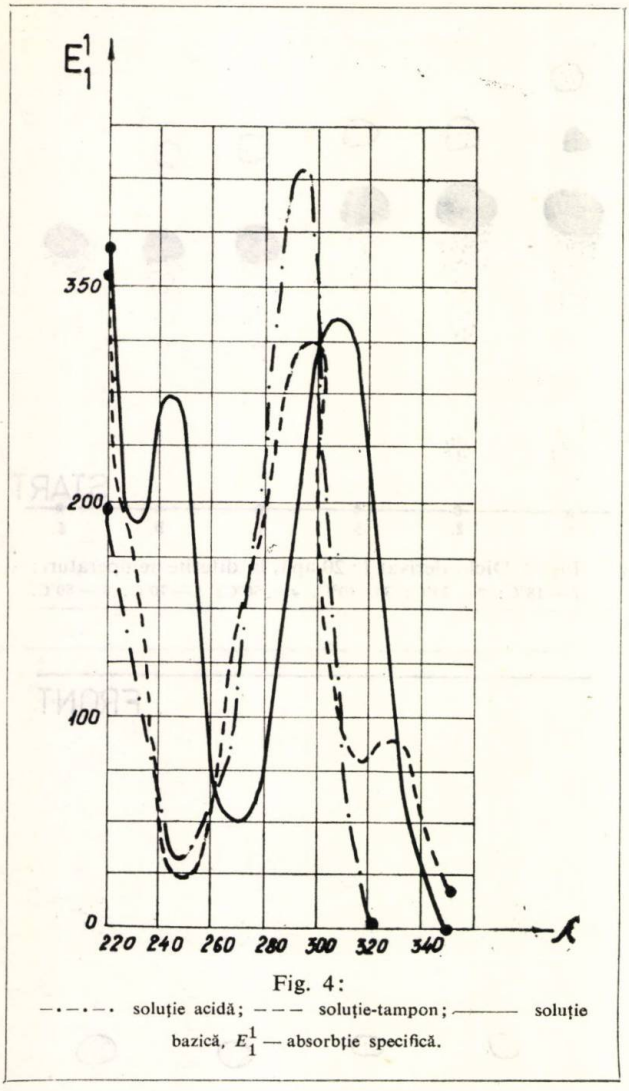
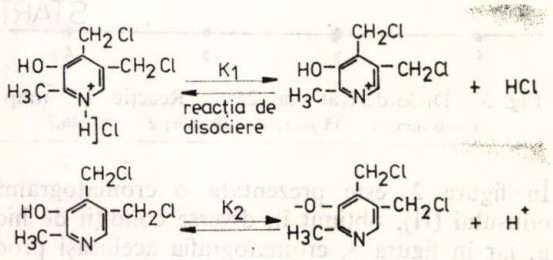


Fig. 4:
-·-·-· soluție acidă; - - - soluție-tampon; ——— soluție bazică, E_1^1 — absorbție specifică.

În domeniul bazic, se observă existența a două maxime, unul la circa 300 nm și al doilea la circa 245 nm. În soluție acidă apare un prim maxim la circa 290 nm și un al doilea, mai puțin conturat, la circa 350 nm.

Dată fiind prezența a doi protoni în molecula derivatului (I), echilibrele posibile în soluție sînt reprezentate în schema:



S-au determinat din date spectrofotometrice constantele de disociere, calculîndu-se valorile *p*K pentru substanța (I) (tabelul 1).

Pentru a calcula constantele de viteză a reacției de hidroliză a substanței (I), s-a urmărit *p*H-ul soluției apoase la diferite temperaturi. La solvirea

Tabelul 1

DATE SPECTRALE ȘI VALORI *p*K CALCULATE PENTRU DERIVATA I

	Absorbții molare, $l mol^{-1} cm^{-1}$	*p*K	K
Lungime de undă 290 nm *p*H între 1,5 și 6,4; specie			
NH^+	8 633	5,6±0,04	$2,5 \cdot 10^{-6}$
RH	2 861		
Lungime de undă 245 nm *p*H între 8 și 12			
RH	1 088	10,95±0,05	$1,03 \cdot 10^{-1}$
R^-	6 547		

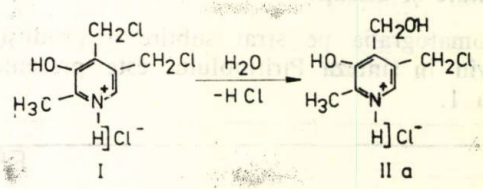
în apă, *p*H-ul soluției apoase este dat de relația:

$$/H^+/_{inițial} = \sqrt{\frac{P_{H_2O}\, c}{K_d}} \qquad (1)$$

unde:

$/H^+/$ este concentrația ionilor de hidrogen în soluție;
P_{H_2O} — produsul ionic al apei la o temperatură dată;
c — concentrația molară a substanței;
K_d — constanta de disociere la aceeași temperatură.

Considerîndu-se următoarele echilibre în soluție și reacția de hidroliză a diclorderivatului vitaminei B_6:



*p*H-ul final al unei soluții în care hidroliza a avut loc pînă la capăt este dat de reacțiile:

$$BH^+ \rightleftharpoons B + H^+$$

$$B \xrightarrow{H_2O} BOH + H^+ + Cl^-$$

unde s-a notat derivatul (I) cu BH^+, iar derivatul (II), cu B.

Din relația:

$$K_{dis} = \frac{/B/\,/H^+/}{/BH^+/}$$

se poate deduce matematic că, dată fiind valoarea mică a lui K_{dis}, concentrația finală a ionilor de hidrogen în soluție $/H^+/_{final}$ este egal cu c.

Considerînd reacția de hidroliză ca fiind de pseudo-ordinul (I):

$$kt = \log_e \frac{/H^+/_{final}}{(/H^+/_{final} - /H^+/_t)} \qquad (2)$$

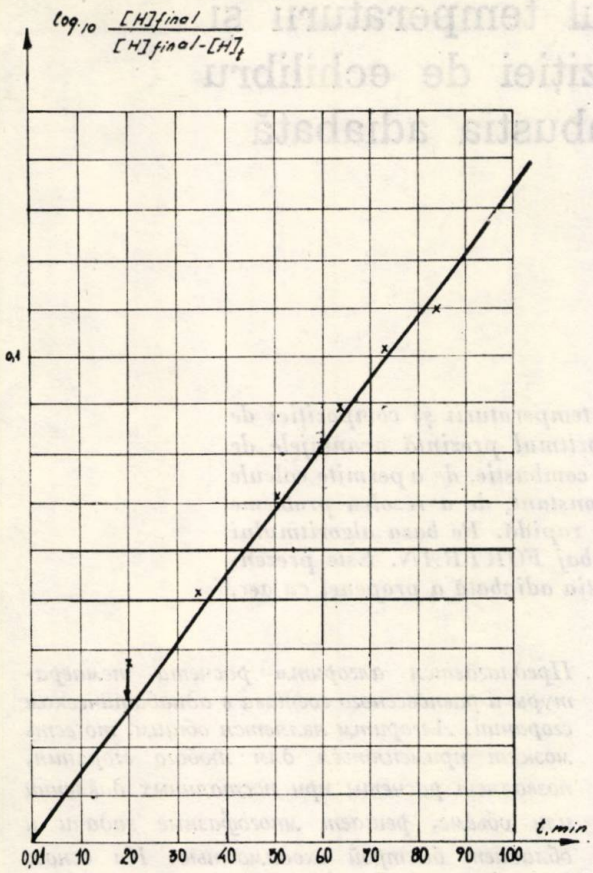


Fig. 5

Curba variației concentrației ionilor de hidrogen:

$$\log_{10} \frac{/H_{final}/}{(/H^+/_{final} - /H^+/_t)}$$

în funcție de timp este reprezentată în figura 5. Se obține o dreaptă care trece prin origine, ceea ce confirmă ordinul de reacție, și se determină valoarea $k = 2{,}303 \times$ panta dreptei $= 5{,}1 \times 10^{-5}$ s^{-1}, la 25°C. Valorile constantei de viteză determinate la 3 temperaturi sînt date în tabelul 2.

Tabelul 2

VALORILE CONSTANTEI DE VITEZĂ OBȚINUTE LA DIVERSE TEMPERATURI

Proba nr.	$t = 18$°C	$t = 25$°C	$t = 38$°C
	$k_{s^{-1}}$	$k_{s^{-1}}$	$k_{s^{-1}}$
1	$4{,}43 \cdot 10^{-5}$	$5{,}8 \cdot 10^{-5}$	$2{,}6 \cdot 10^{-4}$
2	$4{,}40 \cdot 10^{-5}$	$5{,}3 \cdot 10^{-5}$	$2{,}8 \cdot 10^{-4}$
3	$4{,}25 \cdot 10^{-5}$	$5{,}3 \cdot 10^{-5}$	$2{,}5 \cdot 10^{-4}$
4	$3{,}80 \cdot 10^{-5}$	$5{,}0 \cdot 10^{-5}$	$2{,}6 \cdot 10^{-4}$

Se vede că diferența între vitezele de reacție este relativ mică între 18 și 25°C; ea crește apreciabil la 38°C, temperatură la care s-a observat cromatografic dispariția majorității spoturilor datorate produșilor secundari de reacție.

Concluzii

Studiul sintezei Piritinolului s-a abordat pe două căi, calea prelucrării statistice a datelor experimentale și testarea unui model cu interacțiuni și calea determinărilor cromatografice, spectrale și *p*H-metrice. Rezultatele obținute au dus la concluzii identice, permițînd fixarea parametrilor optimi ai sintezei și, deci, obținerea unui produs de puritate superioară.

Bibliografie

1. BEU, L., RUSSU, J., BREAZU D., FĂRCĂȘANU, I. și BORA, G. Rev. Chim., (București), **36**, nr. 6, 1985, p. 496
2. STEVENS, B. „Chemical Kinetics", Chapman and Hall, London, 1961, p. 4
3. TAMAȘ, V. și IOHAN, F. „Cromatografia pe strat subțire", Ed. Tehnică, București, 1971, p. 236.
4. ZWEIG, G. și SHERMA, I. „Handbook of Chromatography". 1, CRC Press, Cleveland, 1972, p. 655.

Intrat în redacție: 27.XII.1983

brevete

PROCEDEU DE OBȚINERE A RĂȘINILOR SILICONICE

Brevet R.S.R. Nr. 83324

Invenția se referă la un procedeu de obținere a rășinilor siliconice cu radicali metilici substituiți la atomul de siliciu.

Prin procedeul descris în invenție hidroliza amestecului de dimetildiclorsilan și metiltriclorsilan se efectuează cu un amestec de apă: acetonă: toluen, în raport de greutate de 3,4:1:1; accelerarea acțiunii catalitice a octoatului de zinc este realizată prin adăugarea în soluție de rășină a etanolaminei, încălzită 5—15 min la 100°C, în proporție de 1—2% gr.

Aplicarea invenției are următoarele avantaje:

— procedeul este ușor de realizat datorită utilizării acetonei la hidroliza amestecului de monomeri;
— peliculele se usucă repede în aer;
— peliculele prezintă rezistență termică bună.

Dosar nr. 105955
Data înregistrării: 10.12.81
Data publicării: 28.02.84
Int. Cl.[3]: CO8G77/04
Titular: Institutul de Chimie Macromoleculară «Petru Poni» — Iași.

DAN GEANA
DOMNINA POPESCU
MIHAELA MIHAI
LIVIU ADOMNICĂ

Calculul temperaturii şi compoziţiei de echilibru în combustia adiabată

C.Z.: 66.045.2(001.24):662.61

Se propune un algoritm de calcul al temperaturii şi compoziţiei de echilibru în combustia adiabată. Algoritmul prezintă avantajele de a fi general, în sensul aplicării la orice combustie, de a permite calcule la presiune constantă sau la volum constant, de a rezolva probleme multifazice şi de a avea o convergenţă rapidă. Pe baza algoritmului s-a scris un program de calcul în limbaj FORTRAN. Este prezentată, ca exemplu, o aplicaţie la combustia adiabată a propenei cu aer.

An algorithm for computing temperature and equilibrium composition in adiabatic combustion is developed. The algorithm presents the advantages to be general, i.e. useful for any combustion process, to allow computations at constant pressure or constant volume, to solve multiphase problems and to have a good convergence. Based on the algorithm, a computer programme in FORTRAN has been elaborated. An example of application to the adiabatic combustion of propene with air is presented.

Предлагается алгоритм расчета температуры и равновесного состава в адиабатическом сгорании. Алгоритм является общим, то есть может применяться для любого сгорания, позволяет расчеты при постоянных давлении или объеме, решает многофазные задачи и обладает быстрой сходимостью. На основе алгоритма была записана расчетная программа на языке ФОРТРАН. Описано, в качестве примера, адиабатическое сгорание пропена с воздухом.

Calculul compoziţiei de echilibru chimic în sisteme de reacţie multicomponente se efectuează în prezent pe baza unui număr mare de algoritmi propuşi în literatura de specialitate [1, 2]. Toţi aceşti algoritmi sînt construiţi pe baza criteriului termodinamic de echilibru chimic introdus de Gibbs, şi anume: minimul funcţiei entalpie liberă totală a sistemului la temperatură şi presiune constante. Ceea ce diferenţiază algoritmii este modul în care se transformă criteriul de echilibru pentru a se obţine o formulare matematică a problemei şi metoda prin care aceasta se rezolvă [2, 3].

Calculul temperaturii şi compoziţiei gazelor la echilibru în combustia adiabată la presiune constantă sau volum constant constituie, de asemenea, o problemă de echilibru chimic. O serie din algoritmii propuşi în literatură pentru rezolvarea problemei echilibrului chimic au fost testaţi şi în calcule de temperatură şi compoziţie a gazelor, în combustia adiabată la presiune constantă sau la volum constant [1, 4]. Trebuie să se menţioneze faptul că, în multe cazuri, algoritmii utilizaţi (şi eventual programele de calculator corespunzătoare) se limitează la o clasă particulară de sisteme, ceea ce le restrînge domeniul de folosire [5—7].

Dificultăţi suplimentare ridică sistemele în care la echilibru coexistă mai multe faze [2, 8]. În cazul combustiei, de exemplu, apariţia depunerilor de carbon solid implică două faze în sistem. Din acest motiv, algoritmii pentru calculul echilibrului de combustie trebuie să fie concepuţi astfel încît să poată cuprinde şi situaţii de sisteme multifazice.

În această lucrare se propune un algoritm de calcul al temperaturii şi compoziţiei de echilibru în sisteme de combustie, care să prezinte următoarele avantaje:

— să fie general, în sensul posibilităţii de aplicare la orice combustie, cu modificarea numai a datelor de intrare;

— să fie aplicabil atît la probleme de combustie la presiune constantă, cît şi la volum constant;

— să rezolve probleme multifazice, respectiv o fază mixtă gazoasă şi un număr oarecare de faze pure condensate;

— să aibă o convergenţă rapidă, în sensul obţinerii soluţiei cu o precizie impusă, cu minim de efort la calcul.

Pe baza algoritmului, s-a scris un program de calcul în limbaj FORTRAN.

Dr. ing. DAN GEANĂ şi ing. MIHAELA MIHAI, Institutul Politehnic, Bucureşti, Facultatea de Utilaje şi Ingineria Proceselor Chimice.
Chim. DOMNINA POPESCU, ICECHIM — Bucureşti, Centrul de Chimie-Fizică.
Ing. LIVIU ADOMNICĂ, Întreprinderea Mecanică — Cîmpina.

Formularea matematică a problemei

Pentru un sistem de combustie multicomponent eterogen, în care o parte din componenţi se află numai ca faze pure condensate, problema calculului temperaturii şi compoziţiei de echilibru se formulează astfel [8]:

$$\min_{n_i} G = \sum_{i=1}^{NS} n_i \mu_i + \sum_{i=NS+1}^{N} n_i \mu_i \qquad (1)$$

la temperatură T şi presiune P constante, unde:

G este entalpia liberă a sistemului;
n_i — numărul de moli din componentul i la echilibru;
μ_i — potenţialul chimic al componentului i;
NS — numărul de componenţi care se află numai ca faze condensate pure;
N — numărul total de componenţi.

Aceasta este o problemă de programare neliniară cu restricţiile:

$$n_i \geqslant 0 \quad (i = 1, 2, \ldots NS, \ldots N) \qquad (2)$$

de nenegativitate a numărului de moli,

$$\sum_{i=1}^{N} a_{ji} n_i = b_j \quad (j = 1,2 \ldots M) \qquad (3)$$

de conservare a masei în sistem.

a_{ji} — elementele matricei atomice a sistemului, reprezentînd numărul de atomi de element chimic j în componentul i;
b_j — abundenţa elementului chimic j în sistem;
M — număr de elemente chimice.

Pentru probleme de combustie adiabată la presiune P constantă, se adaugă restricţia:

$$\sum_{i=1}^{N} n_i H_i^{(e)} = \sum_{i=1}^{N} n_i^0 H_i^{(in)} \qquad (4\ a)$$

de bilanţ de entalpie (adiabaticitate în sens termodinamic);

unde:

n_i^0 este cantitatea iniţială de component i introdusă în sistemul de combustie;
$H_i^{(e)}$ — entalpia componentului i în amestecul de echilibru;
$H_i^{(in)}$ — entalpia componentului i în condiţiile iniţiale.

Pentru probleme de combustie adiabată la volum (v) constant se adaugă restricţiile de bilanţ de energie internă:

$$\sum_{i=1}^{N} n_i U_i^{(e)} = \sum_{i=1}^{N} n_i^0 U_i^{(in)} \qquad (4\ b)$$

şi de volum constant:

$$v^{(e)} = v^{(in)} \qquad (4\ c)$$

unde:

$U_i^{(e)}$ este energia internă a componentului i în amestecul de echilibru;
$U_i^{(in)}$ — energia internă a componentului i în condiţiile iniţiale;
$v^{(e)}$ — volumul total al sistemului la echilibru;
$v^{(in)}$ — volumul total în condiţii iniţiale.

În sisteme ideale, ecuaţia (4 a) se simplifică astfel:

$$\sum_{i=1}^{N} n_i H_i^0(T) = \sum_{i=1}^{N} n_i^0 H_i^0(T_0) \qquad (5\ a)$$

Ecuaţiile (4 *b*, *c*) se simplifică în cazul considerării unei comportări ideale, astfel:

$$\sum_{i=1}^{N} n_i \left(H_i^0(T) - RT\right) = \sum_{i=1}^{N} n_i^0 \left(H_i^0(T_0) - RT_0\right) \qquad (5\ b)$$

$$\sum_{i=1}^{N} n_i \frac{T}{P} = \sum_{i=1}^{N} n_i^0 \frac{T_0}{P_0} \qquad (5\ c)$$

fiind suficiente entalpiile-standard ale componenţilor, dependente numai de temperatură.

T este temperatura de echilibru de combustie;
T_0 — temperatura iniţială la care se introduce componentul i în sistemul de combustie;
P_0 — presiunea iniţială în sistemul de combustie.

Din punct de vedere matematic, problema combustiei la P constant (1) — (3), (5a) constă în determinarea temperaturii T de echilibru şi a compoziţiei (n_i, $i = 1,2 \ldots N$) sistemului, astfel ca funcţia G să fie minimă cu îndeplinirea restricţiilor (2), (3), (5 a). În cadrul unui calcul numeric, problema prezintă două etape majore:

— rezolvarea problemei de programare neliniară (optimizare) cu restricţii (1) — (3) pentru obţinerea compoziţiei n_i;

— rezolvarea ecuaţiei neliniare (5 a) pentru obţinerea temperaturii de combustie T.

Aceste etape se repetă în cadrul unui algoritm iterativ pornind de la o aproximare iniţială T_{in} a temperaturii, pînă la atingerea convergenţei.

Problema combustiei la volum constant (1) — (3), (5 b, *c*) constă în determinarea temperaturii T de echilibru, a presiunii P de echilibru şi a compoziţiei (n_i, $i = 1,2 \ldots N$) sistemului, astfel ca funcţia G să fie minimă. Numeric, problema este similară celei la P constant, etapa a doua fiind rezolvarea sistemului de ecuaţii (5 b), (5 c).

Algoritmul de calcul iterativ porneşte de la aproximările iniţiale T_{in} şi P_{in}, construind apoi şirul T, P pînă la atingerea convergenţei impuse.

Rezolvarea problemei de programare neliniară cu restricţii

Pentru rezolvarea problemei de programare neliniară (1) — (3) şi, deci, pentru obţinerea compoziţiei de echilibru în condiţii de T şi P constante s-a folosit metoda RAND [9] modificată pentru aplicarea la sisteme eterogene cu faze pure condensate [8]. Expresia entalpiei libere, considerînd comportare ideală a sistemului cu o fază mixtă gazoasă şi NS faze pure condensate, este:

$$G = \sum_{i=1}^{NS} n_i \mu_i^0(T) +$$

$$+ \sum_{i=NS+1}^{N} n_i \left(\mu_i^0(T) + RT \ln P + RT \ln \frac{n_i}{n_g} \right) \quad (6)$$

în care:

$$n_g = \sum_{i=NS+1}^{N} n_i \quad (7)$$

este suma numărului de moli în faza gazoasă; $\mu_i^0(T)$ — potențialul chimic standard, funcție de temperatură; R — constanta universală a gazelor.

Ecuația (6) poate fi scrisă în forma:

$$g = \frac{G}{RT} = \sum_{i=1}^{NS} n_i g_i^0 + \sum_{i=NS+1}^{N} n_i \left(g_i^{\square} + \ln \frac{n_i}{n_g} \right) \quad (8)$$

cu notațiile:

$$g_i^0 = \frac{\mu_i^0(T)}{RT} \quad (i = 1, 2 \ldots NS) \quad (9)$$

$$g_i^{\square} = \frac{\mu_i^0(T)}{RT} + \ln P \quad (i = NS + 1, NS + 2, \ldots N) \quad (10)$$

Problema de optimizare (1) devine:

$$\min_{n_i} g = \frac{G}{RT} \quad (11)$$

cu restricțiile (2) și (3).

Pentru rezolvarea acestei probleme în algoritmul RAND modificat [8], se efectuează la fiecare iterație k o dezvoltare în serie Taylor a funcției g (8), pînă la termeni de ordinul doi, inclusiv [8]:

$$g(n_i^{k+1}) = g(n_i^k) + \| n_i^{k+1} - n_i^k \|^T \cdot \nabla g(n_i^k) + \\ + 1/2 \| n_i^{k+1} - n_i^k \|^T \cdot \mathrm{Hess}(n_i^k) \cdot \| n_i^{k+1} - n_i^k \| \quad (12)$$

unde:

$\| n_i^{k+1} - n_i^k \|$ — vectorul coloană de elemente $n_i^{k+1} - n_i^k$, diferențe ale numărului de moli la iterația $k+1$ și, respectiv, k;

$\nabla g(n_i^k)$ — vectorul-coloană, gradient al funcției g în punctul n_i^k;

$\mathrm{Hess}(n_i^k)$ — matricea hessiană a derivatelor de ordinul doi ale funcției g în punctul n_i^k;

Indicele T corespunde transpunerii vectorilor.

Restricțiile egalității (3) sînt considerate aplicînd metoda multiplicatorilor Lagrange. Se obține funcția Lagrange $L(n_i^{k+1}, \pi_j)$:

$$L(n_i^{k+1}, \pi_j) = g(n_i^{k+1}) + \sum_{j=1}^{M} \pi_j \left(b_j - \sum_{i=1}^{N} a_{ji} n_i^{k+1} \right) \quad (13)$$

Condițiile de staționaritate ale funcției Lagrange sînt:

$$\frac{\partial L(n_i^{k+1}, \pi_j)}{\partial n_i^{k+1}} = 0 \quad (i = 1, \ldots N) \quad (14)$$

$$\frac{\partial L(n_i^{k+1}, \pi_j)}{\partial \pi_j} = 0 \quad (j = 1, 2 \ldots M) \quad (15)$$

Pentru sistemele considerate, vectorul gradient devine [8];

$$\nabla g(n_i^k) = \left\| \begin{array}{l} g_1^0 \\ \vdots \\ g_{NS}^0 \\ g_{NS+1}^{\square} + \ln \dfrac{n_{NS+1}^k}{n_g^k} \\ \vdots \\ g_N^{\square} + \ln \dfrac{n_N^k}{n_g^k} \end{array} \right\| \quad (16)$$

Elementele matricei hessiene sînt [8]:

$$\frac{\partial^2 g^k}{\partial n_i \partial n_l} = 0 \quad \begin{cases} i = 1, 2 \ldots NS \\ l = 1, 2 \ldots NS \ldots N \end{cases} \quad (17)$$

$$\frac{\partial^2 g^k}{\partial n_i \partial n_l} = 0 \quad \begin{cases} i = NS + 1, \ldots N \\ l = 1, 2 \ldots NS \end{cases} \quad (18)$$

$$\frac{\partial^2 g^k}{\partial n_i \partial n_l} = \frac{\delta_{il}}{n_i^k} - \frac{1}{n_g^k} \begin{cases} i = NS + 1, \ldots N \\ l = NS + 1, \ldots N \end{cases} \quad (19)$$

unde δ_{il} este simbolul lui Kronecker, avînd valorile $\delta_{il} = 1$ pentru $i = 1$ și $\delta_{il} = 0$ pentru $i \neq l$.

Ecuațiile (14) și (15) devin:

$$g_i^0 - \sum_{j=1}^{M} \pi_j a_{ji} = 0 \quad (i = 1, 2 \ldots NS) \quad (20)$$

$$\left(g_i^{\square} + \ln \frac{n_i^k}{n_g^k} \right) + \left(\frac{n_i^{k+1}}{n_i^k} - \frac{n_g^{k+1}}{n_g^k} \right) - \sum_{j=1}^{M} \pi_j a_{ji} = 0 \quad (21)$$

$$(i = NS + 1, \ldots N)$$

$$\sum_{i=1}^{N} a_{ji} n_i^{k+1} = b_j \quad (j = 1, \ldots M) \quad (22)$$

în care:

$$n_g^{k+1} = \sum_{i=NS+1}^{N} n_i^{k+1} \quad (23)$$

Expresiile (20) — (23) constituie un sistem de $(N + M + 1)$ ecuații liniare cu tot atîtea necunoscute $(n_i^{k+1}, n_g^{k+1}, \pi_j)$. Sistemul poate fi transformat pentru a fi redus ca dimensiuni, obținîndu-se ecuațiile [8]:

$$g_i^0 - \sum_{j=1}^{M} \pi_j a_{ji} = 0 \quad (i = 1, 2 \ldots NS) \quad (24)$$

$$\sum_{l=1}^{M} \gamma_{jl} \pi_l + \sum_{i=1}^{NS} a_{ji} n_i^{k+1} + n_g^{k+1} \left(\sum_{i=NS+1}^{N} a_{ji} \frac{n_i^k}{n_g^k} \right) =$$

$$= b_j + \sum_{i=NS+1}^{N} a_{ji} n_i^k \left(g_i^{\square} + \ln \frac{n_i^k}{n_g^k} \right) (j = 1, 2 \ldots M) \quad (25)$$

$$\sum_{j=1}^{M} \pi_j b_j = \sum_{i=1}^{NS} n_i^k g_i^0 + \sum_{i=NS+1}^{N} n_i^k \left(g_i^{\square} + \ln \frac{n_i^k}{n_g^k} \right) \quad (26)$$

unde:

$$\gamma_{jl} = \sum_{i=NS+1}^{N} a_{ji} a_{li} n_i^k \tag{27}$$

Expresiile (24) — (26) formează un sistem de $(M + NS + 1)$ ecuații liniare, cu necunoscutele π_j $(j = 1, 2 \ldots M)$, n_i^{k+1} $(i = 1, 2 \ldots NS)$ și n_g^{k+1}. După rezolvarea acestui sistem, se pot calcula valorile n_i^{k+1} $(i = NS + 1, \ldots N)$ cu ecuația:

$$n_i^{k+1} = n_i^k \left[\frac{n_g^{k+1}}{n_g^k} + \sum_{j=1}^{M} \pi_j a_{ji} - \left(g_i^{\square} + \ln \frac{n_i^k}{n_g^k} \right) \right] \tag{28}$$

$$(i = NS + 1, \ldots N)$$

care se obține prin explicitare din ecuația (21).

În cazul unui sistem de reacție omogen (o fază gazoasă), procedura originală a metodei RAND [9] conduce la următoarele ecuații [10]:

$$\sum_{l=1}^{M} \gamma_{jl} \pi_l + b_j \pi_{M+1} = \sum_{i=1}^{N} a_{ji} n_i^k \left(g_i^{\square} + \ln \frac{n_i^k}{n^k} \right) \tag{29}$$

$$(j = 1, 2 \ldots M)$$

$$\sum_{j=1}^{M} b_j \pi_j = \sum_{i=1}^{N} n_i^k \left(g_i^{\square} + \ln \frac{n_i^k}{n^k} \right) \tag{30}$$

unde:

$$\gamma_{jl} = \sum_{i=1}^{N} a_{ji} a_{li} n_i^k \tag{31}$$

$$\pi_{M+1} = \frac{n^{k+1}}{n^k} - 1 \tag{32}$$

$$n^k = \sum_{i=1}^{N} n_i^k \tag{33}$$

Expresiile (29) și (30) constituie un sistem de $M + 1$ ecuații liniare cu $(M + 1)$ necunoscute $(\pi_j,\ j = 1, 2 \ldots M,\ \pi_{M+1})$. Cu ecuația (32), se calculează n^{k+1}, iar apoi rezultă n_i^{k+1} din ecuația:

$$n_i^{k+1} = n_i^k \left[\frac{n^{k+1}}{n^k} + \sum_{j=1}^{M} \pi_j a_{ji} - \left(g_i^{\square} + \ln \frac{n_i^k}{n^k} \right) \right] \tag{34}$$

$$(i = 1, 2 \ldots N)$$

Sistemele de ecuații liniare (24) — (26) și, respectiv, (29), (30) se rezolvă cu metoda Gauss. Se obține o direcție de coborîre spre minim:

$$\| d_i^k \| = n_i^{k+1} - n_i^k \| \tag{35}$$

Această direcție este folosită la calculul noilor valori ale numerelor de moli:

$$n_i^{k+1} = n_i^k + \lambda d_i^k \tag{36}$$

unde λ este un parametru $0 \leqslant \lambda \leqslant 1$, a cărui valoare se alege astfel încît restricțiile (2) să fie satisfăcute și minimul funcției să nu fie depășit pe direcția d_i^k. Ultima condiție este îndeplinită dacă derivata după direcție $(dg/d\lambda)$ nu devine pozitivă. Derivata după direcție este calculată cu ecuația [8]:

$$\frac{dg}{d\lambda} = \sum_{i=1}^{NS} d_i^k g_i^0 + \sum_{i=NS+1}^{N} d_i^k \left(g_i^{\square} + \ln \frac{n_i^k + \lambda d_i^k}{n_g^k + \lambda d^k} \right) \tag{37}$$

în care:

$$d^k = \sum_{i=NS+1}^{N} d_i^k \tag{38}$$

pentru un sistem eterogen.

În cazul sistemului monofazic, ec. (37) devine:

$$\frac{dg}{d\lambda} = \sum_{i=1}^{N} d_i^k \left(g_i^{\square} + \ln \frac{n_i^k + \lambda d_i^k}{n^k + \lambda d^k} \right) \tag{39}$$

unde:

$$d^k = \sum_{i=1}^{N} d_i^k \tag{40}$$

Rezolvarea ecuației neliniare de bilanț de entalpie la combustia la presiune constantă

Pentru rezolvarea numerică a unei ecuații neliniare se aplică o serie de metode, dintre care metoda coardei, metoda secantei și metoda Newton sînt cel mai des utilizate. Pentru rezolvarea ecuației bilanțului de entalpie s-a ales metoda secantei, care, spre deosebire de metoda Newton, nu necesită calculul derivatei [11].

Metoda secantei este o metodă de interpolare liniară. Ecuația (5) poate fi scrisă formal:

$$f(T) = 0 \tag{41 a}$$

care în metoda secantei se înlocuiește cu ecuația $P_1(T) = 0$, unde P_1 este polinomul de interpolare de gradul întîi al lui f pe nodurile T_0 și T_1 (în general, pe T_{k-1} și T_k). Formula de calcul iterativ este:

$$T_{k+1} = \frac{T_{k-1} \cdot f(T_k) - T_k \cdot f(T_{k-1})}{f(T_k) - f(T_{k-1})} \tag{42 a}$$

sau:

$$T_{k+1} = T_k - f(T_k) \frac{T_k - T_{k-1}}{f(T_k) - f(T_{k-1})} \tag{43 a}$$

În vecinătatea soluției, metoda secantei are o convergență de ordinul doi, dar pentru inițierea procedurii este necesară evaluarea funcției $f(T)$ în două puncte.

Rezolvarea sistemului de ecuații neliniare la combustia la volum constant

Pentru rezolvarea numerică a sistemului de ecuații neliniare (4 b, c) s-a ales metoda lui Broyden [11, 12]. Aceasta face parte dintr-o clasă de metode denumite „quasi-Newton". Sistemul de ecuații poate fi scris formal:

$$Fx = 0 \tag{41 b}$$

În metodele de tip „quasi-Newton" se calculează simultan două şiruri $\{x^k\}$ şi $\{J_k\}$. Primul şir aproximează soluţia x^* a ec. (41 b), iar al doilea, inversa derivatei Fréchet a lui F în x^*. Şirul $\{x^k\}$ se calculează cu o iteraţie de tip Newton, iar şirul $\{J_k\}$, cu o iteraţie simplă, în care nu se utilizează derivate parţiale şi inversări de matrice. În metoda Broyden se folosesc relaţiile:

$$x^{k+1} = x^k - J_k F x^k \tag{42 b}$$

şi:

$$J_{k+1}(F x^{k+1} - F x^k) = x^{k+1} - x^k \tag{43 b}$$

matricea J_{k+1} care satisface (43 b) fiind dată de relaţia:

$$J_{k+1} = J_k - J_k F x^{k+1} d_k^T / d_k^T (F x^{k+1} - F x^k) \tag{43 c}$$

unde vectorul d_k este de forma [11]:

$$d_k = H_k^T H_k F x^k \tag{43 d}$$

În sistemul (4 b, c) vectorul x este de componente (T, P).

În cazul considerării comportării ideale, sistemul de ecuaţii ia forma (5 b, c), care poate fi rezolvat mai simplu astfel:

— se calculează T_{k+1} din ecuaţia (5b) cu metoda secantei (ec. 42);

— se calculează P_{k+1} din ecuaţia (5c).

Calculul funcţiilor termodinamice standard

După cum se poate remarca, atît în rezolvarea problemei de programare neliniară, cît şi în rezolvarea ecuaţiei de bilanţ de entalpie sînt necesare valorile funcţiilor termodinamice standard $H_i^0(T)$ şi $\mu_i^0(T)$.

Aceste funcţii-standard pot fi identificate cu entalpiile de formare şi, respectiv, entalpiile libere de formare ale componenţilor. O metodă de reprezentare matriceală a acestor mărimi de formare şi programul FORTRAN corespunzător au fost discutate în literatură [13].

O altă posibilitate este [14]:

$$H_i^0(T) = \Delta^f H_i^0(TB) + \int_{TB}^{T} Cp_i \, dT \tag{44}$$

$$S_i^0(T) = S_i^0(TB) + \int_{TB}^{T} (Cp_i/T) \, dT \tag{45}$$

$$\mu_i^0(T) = H_i^0(T) - TS_i^0(T) \tag{46}$$

unde TB este o temperatură de referinţă (de exemplu 298 K).

S-a utilizat funcţia capacitate calorică la presiune constantă Cp_i de forma:

$$Cp_i = \sum_{j=1}^{NC} C_{ij} f_j(T) \tag{47}$$

unde C_{ij} reprezintă coeficienţii care multiplică funcţiile $f_j(T)$; NC — numărul de termeni în sumă.

Conform procedurii descrise în literatură [13], ecuaţiile (44) — (47) pot fi transcrise în forma matriceală:

$$\| H_i^0(T) \| = \| C_{ij} \| \cdot \| H_j(T) \| \tag{48}$$

$$\| S_i^0(T) \| = \| C_{ij} \| \cdot \| S_j(T) \| \tag{49}$$

$$\| \mu_i^0(T) \| = \| C_{ij} \| \cdot \| G_j(T) \| \tag{50}$$

Matricea $\| C_{ij} \|$ de dimensiune $N \times (NC + 2)$ este redată în literatură [14], ca şi elementele vectorilor coloană $\| H_j(T) \|$, $\| S_j(T) \|$ şi $\| G_j(T) \|$.

Pentru capacitatea calorică s-a utilizat o formă polinomială cu $NC = 5$:

$$Cp_i = C_{i1} + C_{i2}T + C_{i3}T^2 + C_{i4}T^3 + C_{i5}T^{-2} \tag{51}$$

În cazul cînd substanţele prezintă transformări de faze în intervalul de temperatură 298 T, ecuaţiile (44) — (46) se modifică conform literaturii [14].

Algoritmul de calcul al temperaturii şi compoziţiei de echilibru în combustia la presiune constantă sau volum constant

Utilizînd ecuaţiile descrise în paragrafele precedente, s-a elaborat următorul algoritm de calcul:

a — se introduc datele iniţiale: P_0, N, NS, NC, M, $\| a_{ji} \|$, TB, T_0, $\| C_{ij} \|$, $\Delta^f H_i^0(TB)$, $S_i^0(TB)$, n_i^0;

b — se alege o aproximare iniţială T^h şi n_i^k $(h = 0,\ k = 0)$, pentru calcule la volum constant se alege şi P^h;

c — se calculează cu ec. (48) entalpia componenţilor la $T = T_0$; dacă $T_0 = TB$, $H_i^0(T_0) = \Delta^f H_i^0(TB)$;

d — se calculează cu ec. (48 — 50) funcţiile termodinamice standard la $T = T^h$;

e — se verifică dacă sistemul este considerat eterogen; dacă $NS = 0$ se continuă cu (f), dacă $NS > 0$ salt la (g);

f — se calculează n_i^{k+1} cu ec. (29) — 36). Salt la (h);

g — se calculează n_i^{k+1} cu ec. (24) — (28), (35), (36);

h — se determină λ pentru verificarea restricţiilor (2) şi pentru ca $dg/d\lambda$ (37) sau (39) să nu devină pozitivă;

i — test convergenţă. Dacă $\lambda < \lambda_{min}$ salt la (n), dacă nu, se continuă cu (j);

j — se calculează $n_i^{k+1} = n_i^k + \lambda d_i^k$;

k — test convergenţă. Dacă $\dfrac{| n_i^{k+1} - n_i^k |}{n_i^{k+1}} < \varepsilon_1$ salt la (n), dacă nu se continuă cu (l);

l — se elimină componenţii în cantităţi foarte mici: dacă $n_i^{k+1} > \varepsilon_2$ salt la (m), dacă $n_i^{k+1} \leqslant \varepsilon_2$ se elimină componentul i din calcule, cu modificări în valorile N, NS şi în matricea $\| a_{ji} \|$. Se continuă cu (m);

m — se pune $n_i^k := n_i^{k+1}$ şi se reia de la (e);

n — se calculează funcţia bilanţ de entalpie sau de energie internă $f(T^h)$. Dacă $h = 0$ se alege $T^{h+1} = T^h + 500$ şi se reia de la (d). Dacă $h > 1$ se calculează T^{h+1} cu ecuaţia metodei secantei (43), iar pentru volum constant P^{h+1}, cu ec. (5c). În cazul utilizării metodei Broyden pentru rezolvarea sistemului neliniar (5b, c), această etapă prezintă o alternativă pentru obţinerea cu ecuaţiile (42*b*), (43*c*, *d*) a noilor valori T^{h+1}, P^{h+1};

o — test convergenţă a bilanţului de entalpie sau energie internă. Dacă $T^{h+1} - T^h \leqslant \varepsilon_3$ se continuă cu (p), dacă $| T^{h+1} - T^h | > \varepsilon_3$ se atribuie $T^h := T^{h+1}$ (pentru volum constant $P^h := P^{h+1}$) şi se reia de la (d);

p — se încheie prin afişarea rezultatelor.

Programul de calcul

Pe baza algoritmului redat şi utilizînd module ale programelor ECHIMET [8] şi FTSTAND [13, 14], s-a realizat un program în limbaj FORTRAN.

Programul denumit ECHIMAD — P/V este capabil să efectueze calcule de temperatură şi compoziţie de echilibru în combustia la presiune sau volum constant. În forma actuală se pot face calcule pentru sisteme formate din maximum 15 componente, dar prin modificarea blocurilor de alocare a memoriei numărul de componenţi poate fi mărit.

Ca rezultate ale programului se obţin:

— numerele de moli la echilibru din fiecare component;

— fracţiile molare la echilibru;

— temperatura de combustie (şi presiunea corespunzătoare în calcule la volum constant);

— valorile funcţiilor termodinamice standard la temperatura de combustie;

— multiplicatorii Lagrange;

— o serie de date intermediare referitoare la convergenţa şi precizia calculului.

Datele de intrare ale programului sînt:

—numărul de componenţi N, numărul de elemente M, numărul de solide NS;

— matricea atomică a sistemului, $|| a_{ji} ||$;

— cantităţile iniţiale din fiecare component, n_i^0;

—presiunea şi temperatura iniţială P_0, T_0, temperatura de referinţă în calculul funcţiilor termodinamice standard TB, aproximarea iniţială a temperaturii de combustie T (şi a presiunii P în calcule la volum constant);

— datele termodinamice standard, $\Delta^f H_i^0(TB)$, $S_i^0(TB)$ şi funcţiile capacitate calorică $Cp_i(T)$;

— aproximarea iniţială a compoziţiei, $n_i^{(in)}$.

Programul este alcătuit din mai multe module (subrutine) fiecare avînd un anumit scop;

— programul principal conţine alocările de memorie, citirea datelor iniţiale, construirea sistemelor de ecuaţii liniare, eliminarea componenţilor în cantităţi mici, rezolvarea ecuaţiei de bilanţ de entalpie;

— subrutinele GAUS, MAX şi SIST pentru rezolvarea sistemului de ecuaţii liniare prin metoda Gauss;

— subrutinele GFORM şi GFOR 2 cu funcţiile subprogram H, S, G pentru calculul mărimilor termodinamice standard la orice temperatură T;

— subrutina MINIM cu funcţia subprogram F pentru determinarea prin optimizare unidimensională a pasului λ.

Rezultate

Algoritmul descris şi programul de calcul au fost utilizate pentru calculul compoziţiei de echilibru la combustia adiabată a propenei cu aer la presiune constantă (1 atm) şi, respectiv, volum constant. Componenţii consideraţi în calcule au fost: H_2O, CO, CO_2, O_2, N_2, H_2, H, OH, O, C_3H_6, CH_4, C_2H_6, C_3H_8 şi C (solid).

Datele termodinamice standard au fost preluate din literatură [15, 16]. Pentru toate calculele $\Sigma n_i^0 = 100$ moli.

Amestecurile propenă-aer pentru care s-au efectuat calcule de temperatură de combustie (flacără) la $P = 1$ atm şi rezultatele obţinute sînt redate în tabelul 1.

Tabelul 1

TEMPERATURA DE COMBUSTIE ADIABATĂ LA PRESIUNE CONSTANTĂ (FLACĂRĂ) PENTRU DIFERITE AMESTECURI PROPENĂ—AER. $P = 1$ atm, $T_{in} = 298$ K

Cantitate iniţială de propenă, % mol	T, K	T, K [17—20]
3,03	1916	—
3,22	1996	—
4,08	2276	—
4,52	2349	2208*; 2320*; 2387**;
5,05	2345	2378***
7,07	2038	—
8,48	1817	—

* Valoare experimentală; ** valoare calculată prin altă metodă pentru amestecul 4,6% mol propenă-aer; *** valoare calculată prin altă metodă pentru amestecul 5% mol propenă-aer

Temperaturile calculate sînt în concordanţă cu o serie de date din literatură, unele experimentale [17—19], altele calculate prin metode mai rudimentare [20].

În tabelul 2 este prezentată compoziţia de echilibru pentru amestecul propenă-aer 4,52% mol, la temperatura corespunzătoare de combustie (flacără), $T = 2349$ K.

Tabelul 2

COMPOZIŢIA DE ECHILIBRU ÎN COMBUSTIA ADIABATĂ (FLACĂRĂ) A AMESTECULUI PROPENĂ — AER 4,52% mol LA $T = 2\,349$ K. $P = 1$ atm; $T_{in} = 298$ K.

Component	Concentraţia la echilibru, % mol
H_2O	12,488
CO	2,049
CO_2	11,027
O_2	0,866
N_2	72,731
H_2	0,395
H	0,077
OH	0,311
O	0,056

În tabelul 3 sînt redate valorile calculate ale temperaturilor şi presiunilor de combustie (explozie) la volum constant, ale unor amestecuri propenă-aer aflate iniţial la $P_0 = 1$ atm, $T_0 = 298$ K.

Tabelul 3

TEMPERATURA ŞI PRESIUNEA DE COMBUSTIE ADIABATĂ LA VOLUM CONSTANT (EXPLOZIE) PENTRU DIFERITE AMESTECURI PROPENĂ–AER. $P_{in} = 1$ atm; $T_{in} = 298$ K.

Cantitate iniţială propenă, % mol	T, K	P, atm
3,03	2 309	7,88
3,22	2 387	8,16
3,67	2 541	8,74
4,08	2 642	9,16
4,52	2 713	9,51
5,05	2 740	9,76
6,12	2 635	9,83
7,07	2 482	9,66
8,48	2 247	9,29

Compoziţia de echilibru în cazul combustiei (exploziei) la volum constant pentru amestecul propenă — aer 4,52% mol, cu $P_0 = 1$ atm, $T_0 = 298$ K, este prezentată în tabelul 4.

Tabelul 4

COMPOZIŢIA DE ECHILIBRU ÎN COMBUSTIA ADIABATĂ (EXPLOZIA) A AMESTECULUI PROPENĂ-AER 4,52% mol. $T = 2\,713$ K; $P = 9{,}51$ atm; $T_{in} = 298K$; $P_{in} = 1$ atm.

Component	Concentraţie la echilibru, % mol
H_2O	11,90
CO	3,04
CO_2	9,94
O_2	1,261
N_2	72,20
H_2	0,52
H	0,139
OH	0,861
O	0,139

Efectul presiunii iniţiale asupra presiunii şi temperaturii de combustie adiabată (explozie) la volum constant pentru amestecul propenă — aer 3,03% mol, a $T_0 = 298$ K, este prezentat în tabelul 5.

Tabelul 5

EFECTUL PRESIUNII INIŢIALE ASUPRA TEMPERATURII ŞI PRESIUNII DE COMBUSTIE ADIABATĂ LA VOLUM CONSTANT (EXPLOZIE) PENTRU AMESTECUL PROPENĂ–AER 3,03% mol. $T_{in} = 298$ K.

P_{in}, atm	T, K	P, atm
0,52	2 300	4,08
0,75	2 305	5,90
1,00	2 309	7,88
1,5	2 313	11,83
2,0	2 315	15,79
4,0	2 321	31,64

Un studiu comparativ între valorile calculate prin metoda descrisă şi cele experimental determinate [21] va fi prezentat în altă lucrare.

Bibliografie

1. VAN ZEGGEREN F. şi STOREY S. H., „The Computation of Chemica Equilibrium", Cambridge Univ. Press, 1970.
2. SMITH, W. R., „Theoretical Chemistry: Advances and Perspectives" 5, Academic Press, New York, 1980, p. 185
3. GEANĂ, D., Rev. Roumaine Chim. **26**, 1981, p. 43
4. ZELENIK, F. J. şi GORDON S., Ind. Eng. Chem., **60**, 1968, p. 27
5. LEWIS, B., şi von ELBE, G., „Combustion, Flames and Explosions of Gases", 2-nd Ed., Academic Press, New York, 1961.
6. HARKER, J. H. şi ALLEN, D. A., J. Inst. Fuel, **42**, 1969, p. 183
7. AGRAWAL, D. D., SHARMA, S. P. şi GUPTA, C. P., J. Inst. Fuel **48**, 1975, p. 104
8. GEANĂ, D., Rev. Chim., (Bucureşti) **29**, 1978, p. 1171.
9. WHITE, W. B., JOHNSON, S. M. şi DANZIG, G. B., J. Chem. Phys., **28**, 1958, p. 751.
10. GEANĂ, D. ş.a. Bul. Inst. Politehnic-Bucureşti **40**, nr. 3, 1978, p. 31
11. MĂRUŞTER ST., „Metode numerice în rezolvarea ecuaţiilor neliniare", Ed. Tehnică, Bucureşti, 1981.
12. ORTEGA, J. şi RHEINBOLDT, W., „Iterative solution of nonlinear equations in several variable", Academic Press, New York, 1970.
13. GEANĂ, D., Rev. Chim. (Bucureşti). **28**, 1977, p. 1058.
14. GEANĂ, D., SĂLCIANU, E. şi PINCOVSCHI, E., Rev. Chim. (Bucureşti) **33**, 1982, p. 619.
15. KAZANSKAYA, A. S. şi SKOBLO, V. A., „Calculations of chemical equilibria", Mir, Moscova, 1978.
16. BARIN, I. şi KNACKE, O., „Thermochemical Properties of Inorganic Substances", Springer, Berlin, 1973; ibid,. Suppl., Springer, Berlin, 1977.
17. EGERTON, A. C. şi THABET, S., Proc. Roy. Soc. *A* **211**, 1952, p. 445, citat în A. Egerton, Proc. of the IV-th Symposium (International) on Combustion, Cambridge, Mass, 1952, The Williams and Wilkins Co., 1953. p. 4
18. JONES, G., LEWIS, B., FRIANF, J. şi PERROTT, G., JACS, **53**, 1931, p. 869, citat în [5].
19. FENN, J. B. Ind. Eng. Chem., **43**, 1951, p. 2 865, citat în J. B. Fenn şi H. Calcote — Proc. of the IV-th Symposium on Combustion, p. 231.
20. GRAY, K. L., LINNETT, J. W. şi MELLISH, C., Trans, Faraday Soc. **48**, 1952, p. 1 155.
21. OANCEA, D., GOŞA, B., IONESCU, N. I. şi POPESCU, D., Rev. Roumaine Chim., sub tipar.

Intrat în redacţie: 14.XII.1984

brevete

PROCEDEU DE OBŢINERE A POLIMETIL-H-SILOXANILOR

Brevet R.S.R. nr. 83152

Invenţia se referă la un procedeu de obţinere a polimetil-H-siloxanilor.

Prin acest procedeu, polimetil-H-siloxanii se obţin din cohidroliza metildiclorsilanului şi a trimetilclorsilanului, utilizîndu-se ca mediu de hidroliză şi catalizator de polimerizare o soluţie de H_2SO_4 cu o concentraţie de 40–80%.

Prin aplicarea invenţiei se obţin următoarele avantaje:
— se obţin uleiuri polimetil-H-siloxanice cu conţinut în hidrogen activ suficient pentru a se asigura o capacitate de hidrofobizare foarte bună;
— nu se obţin produse gelifiate în timpul sintezei.

Dosar nr. 105411
Data înregistrării: 28.09.81
Data publicării: 28.02.84
Solicitant: Institutul de Chimie Macromoleculară «Petru Poni» — Iaşi

Int. Cl.³: CO8F299/08
Titular: Combinatul Petrochimic-Borzeşti, Municipiul Gheorghe Gheorghiu-Dej

DOREL RADU

Stereochimia polimerilor homocatenari anorganici vitroși

C.Z.: 541.63:678.84

Clasa cea mai simplă de polimeri o constituie cea a polimerilor formați dintr-un singur tip de elemente. O serie de caracteristici geometrice și de energie de legătură ale unor astfel de polimeri care interesează starea vitroasă sînt determinate de structura electronică a elementelor componente. Se evidențiază în acest mod corelația dintre structura chimică a polimerilor și locul în tabelul periodic al elementelor constitutive.

The simpliest polymer class is that of homo-polymers (i.e. there exists only one type of chemical element in the system). Some geometrical and chemical bond energy characteristics of several such polymers that are vitreous in some circumstances are correlated with the electronic structure of the component elements. On this basis, the relationship between the chemical structure of the respective vitreous polymers and the position of their constitutive elements in the periodic table is pointed out.

Наиболее простой класс полимеров это полимеры, составленные из однотипных элементов. Ряд геометрических характеристик и данных по энергии связи таких полимеров, интересующих стеклообразное состояние коррелируется с электронной структурой составных компонентов. Выявляется таким образом взаимосвязь между химической структурой полимеров и местом в периодической таблице составных элементов.

În ultimul timp, atenția diverșilor cercetători a fost tot mai mult atrasă de o anume clasă de substanțe anorganice: polimerii necristalini. Dintre aceștia, un interes mereu crescînd îl suscită polimerii homocatenari necristalini, atît din punct de vedere structural (teoretic), cît și din punctul de vedere al proprietăților, care își găsesc aplicații tot mai largi în optică, electronică, electrotehnică.

În acest articol se prezintă o serie de corelații între structura electronică a atomilor și caracteristicile sterice și energetice ale polimerilor homocatenari necristalini.

1. Particularități structurale ale polimerilor homocatenari necristalini

Trecînd în revistă o serie de definiții date polimerilor anorganici, R a y [1] optează pentru următoarea: aceștia sînt substanțe cu molecule gigantice, compuse din alți atomi decît carbonul, legați întotdeauna prin legături în principal covalente.

Structura chimică a unei substanțe polimere este caracterizată de tipul și stabilitatea energetică a unităților structurale constitutive (merilor) și de modul de legare și de interacțiune a acestora. (Nu se discută aici influența condițiilor de obținere, a presiunii, temperaturii etc., într-un cuvînt, a factorilor externi).

Dr. ing. DOREL RADU, Institutul Politehnic — Bucureștil. Facultatea de Tehnologie Chimică.

Pentru a se realiza polimeri homocatenari organici sau anorganici, elementele trebuie să fie caracterizate de o structură electronică prin care să se realizeze legături de natură covalentă. În plus, pentru a se obține polimeri necristalini, se impune ca unitățile structurale constitutive să se lege prin intermediul vîrfurilor, iar nu al muchiilor sau fețelor (cînd se realizează legături multiple, care măresc tendința de cristalizare [2—4]). Rezultă, de aici, că numărul cel mai probabil de legături covalente pe care trebuie să le realizeze un element este cuprins între 2 și 4. Conform acestei cerințe, prezintă interes, din punctul de vedere al posibilității de obținere a unor polimeri homocatenari, elementele reprezentative din grupele a II-a — a VI-a, care pot utiliza orbitali puri sau hibridizați sp^x ocupați cu cîte un electron. Teoretic, și elementele tranziționale pot forma legături homocatenare pe baza unor orbitali hibridizați (de exemplu: ds, d^2p, d^3s,) dar dimensiunile mari ale acestora determină o instabilitate ridicată a legăturilor chimice de acest gen (din cauza împiedicărilor sterice) și, în plus, existența unui număr mai mare de orbitali în stratul de valență față de numărul de electroni determină, mai probabil, preponderența caracterului metalic. (Unii autori consideră, totuși, și metalele ca un caz-limită al polimerilor homocatenari constituiți pe baza legăturilor covalente). În tabelul 1 sînt prezentate elementele care, în conformitate cu structura lor electronică, pot conduce la realizarea de structuri polimere homocatenare [5—9]. Cînd datele

Tabelul 1

ELEMENTE FORMATOARE DE STICLE HOMOCATENARE UNARE

Nr. cuantic principal	Grupa				
	II	III	IV	V	VI
$n = 2$	(Be)	B	C	(N)	(O)
$n = 3$	(Mg)	(Al)	Si	P	S
$n = 4$	—	Ga	Ge	As	Se
$n = 5$	—	(In)	Sn (cenuşiu)	Sb	Te
$n = 6$	—	—	—	Bi	(Po)

din literatură au lipsit sau au fost contradictorii pentru unele elemente, acestea au fost plasate între paranteze.

2. Obţinerea polimerilor homocatenari necristalini

În conformitate cu datele prezentate în tabelul 1, s-au obţinut experimental, în diferite condiţii, toate elementele care nu sînt plasate între paranteze. În acelaşi timp, trebuie arătat că nu întotdeauna s-a efectuat o precizare suplimentară care se impunea din punctul de vedere urmărit aici, în legătură cu natura substanţei necristaline obţinute, cu gradul ei de dezordonare. Altfel spus, nu se indică de fiecare dată dacă este vorba de o substanţă vitroasă sau amorfă. (Pentru diferenţiere a se vedea W e y l, citat în [2]). În mod cert, există referiri asupra elementelor din grupele a V-a — şi a VI-a — ca formatoare de structuri vitroase [4, 5, 9, 10], celelalte elemente conduc — în condiţiile de obţinere respective — la substanţe amorfe, deşi în acest ultim caz, uneori, aspectul curbelor de distribuţie radială a densităţii electronice (RDF) obţinute prin difracţia de raze X pare a indica o structură vitroasă. Tehnicile de obţinere sînt diferite: suprarăcirea topiturilor, depunerea din fază de vapori, electroliză etc. [2, 7, 10]. Pentru a se obţine polimeri homocatenari în stare vitroasă, viteza de răcire creşte de sus în jos pentru elementele din aceeaşi grupă. Astfel, în grupa a V-a —, sticla de fosfor se obţine prin suprarăcirea topiturii de fosfor alb. Sticla de As — obţinută de Stohr în 1939 — rezultă prin depunerea în vid înaintat a vaporilor pe o suprafaţă răcită. În mod analog se obţin sticlele de As şi Bi, în ultimul caz, însă, temperatura suprafeţei de depunere este aceea a He lichid [5, 6, 10, 11].

În grupa a VI-a sulful în stare vitroasă se obţine prin suprarăcirea topiturii în aer. În schimb Te formează o structură vitroasă prin depunerea vaporilor pe o suprafaţă răcită cu aer lichid [2, 10].

Elementele grupelor a IV-a şi a III-a formează substanţe amorfe prin depuneri în vid din fază de vapori, cînd se obţin filme subţiri (de ordinul a $10^2 - 10^3$ Å). Tendinţa la cristalizare este foarte pronunţată, în special în funcţie de grosimea filmului depus, de viteza de răcire şi de prezenţa aerului [7, 8].

Tendinţa de cristalizare a sticlelor din grupele a V-a şi a VI-a creşte de sus în jos în grupă. Astfel, sticla de fosfor trece într-o formă cristalină după un tratament termic de 100 h la 400°C, în timp ce cristalizarea sticlelor de As şi Sb se produce la temperatura camerei, iar a sticlei de Bi la 20 K [10]. Seleniul vitros începe să cristalizeze la 80°C, dar cristale bine dezvoltate apar la o tratare la 200°C, în schimb sticla de Te începe să cristalizeze la temperatura camerei [3, 10].

3. Caracteristici stereochimice ale polimerilor homocatenari vitroşi

În conformitate cu structura lor electronică, elementele care pot forma polimeri homocatenari necristalini realizează legături chimice, după cum urmează:

— cu patru orbitali hibridizaţi sp^3 (cazul elementelor din grupa a IV-a avînd configuraţia $ns^2np^2 \rightarrow nsnp^3$);

— cu trei orbitali de tipul $p^3 \rightarrow sp^3$ (elementele din grupa a V-a, avînd configuraţia electronică ns^2np^3);

— cu doi orbitali de tipul $p^3 \rightarrow sp^3$ (elementele din grupa a VI-a), avînd structură electronică ns^2np^4).

Numărul de legături covalente pe fiecare atom determină, respectiv, o structură tridimensională, plană (sau sub formă de foi) sau liniară (lanţ). Unghiurile între orbitalii de legătură vor fi, în consecinţă, 109°28′ pentru primul caz şi cuprinse între 90 şi 109°28′ pentru celelalte două tipuri de substanţe. Aceste prezumţii sînt verificate de datele experimentale, după cum se evidenţiază în tabelul 2. Totodată, valorile medii practice înregistrate pentru unghiuri sînt determinate de numărul atomic Z al elementului formator, fapt ilustrat de figura 1.

La stabilirea valorilor unghiurilor concură influenţa mai multor factori, astfel:

a) tendinţa atomilor de a participa la formarea legăturilor chimice cu orbitali puri p sau cu orbitali hibridizaţi sp^3, care este măsurată de energia necesară unei tranziţii $s \rightarrow p$, ΔEsp. Cu cît ΔEsp are valori mai mici, tranziţia se face mai uşor, hibridizarea sp^3 devine

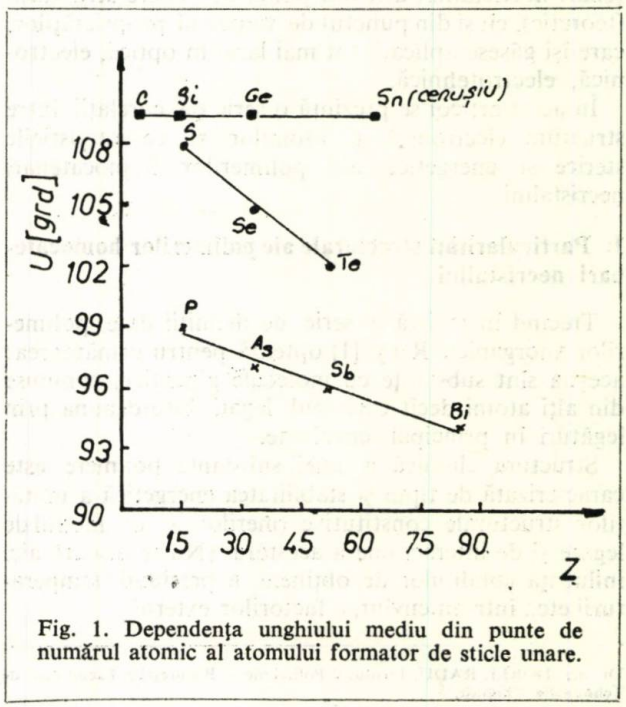


Fig. 1. Dependenţa unghiului mediu din punte de numărul atomic al atomului formator de sticle unare.

Tabelul 2

CARACTERISTICILE STRUCTURALE ALE STICLELOR UNARE

Elementul formator	r [Å]	r_1 [Å]	r_2 [Å]	r_2/r_1 —	U [grad]	Sursa bibliografică
Sulf	1,04	2,10	—	—	107,5	[10]
		2,34			105	[6]
Seleniu	1,17	2,376	3,422	1,44	105	[10]
					103	[10]
Telur	1,37	2,86	3,46	1,21	102	[6]
			3,74	1,31	—	[10]
Fosfor	1,10	2,18	3,41	1,56	99	[6]
Arseniu	1,21	2,51	3,15	1,25	97	[6]
Stibiu	1,41	2,87	3,37	1,17	96	[6]
Bismut	1,51	3,10	3,47	1,12	94	[6]

Legendă: r — rază covalentă; r_1 — distanță internucleară; r_2 — distanța între plane sau lanțuri.

mai probabilă, iar unghiul mediu ia valori mai apropiate de 109°28′, ce caracterizează această hibridizare. Pentru a stabili diferența energetică între un electron de pe stratul *ns* și unul de pe stratul *np*, ΔEsp se folosește relația lui Slater [12]:

$$\Delta E_{Sp} = \left[-\frac{(Z-\sigma_{np})^2}{2n_\alpha^2} + \frac{(Z-\sigma_{nS})^2}{2n_\alpha^2} \right] \quad (1)$$

în care ΔEsp se exprimă în unități atomice de energie, n_α — numărul cuantic principal, σ_{nl} — parametrul de ecranare, l — numărul cuantic azimutal.

Conform metodei Clementi — Raimondi [12], efectuînd calculul parametrilor de ecranare, se obțin rezultatele din tabelul 3, care arată că energia necesară saltului unui electron de pe orbitalul *s* pe orbitalul *p* crește cu creșterea lui Z în grupă;

b) cu cît orbitalii de legătură sînt mai voluminoși (deci Z este mai mare), unghiul solid dintre ei devine mai mare, datorită respingerii electrostatice, valoarea acestuia apropiindu-se de 90°;

c) existența orbitalilor cu electroni neparticipanți determină, tot din motive de interacțiune electrostatică, o valoare mai mare a unghiului dintre ei și, în consecință, o scădere a unghiului dintre orbitalii ce formează legăturile chimice, care înregistrează valori ce se apropie mai mult de 90°;

d) din punct de vedere energetic, structura ns^2np^3 este mai stabilă (în conformitate cu principiul lui Hund), față de cea reprezentată de ns^2np^4, prima favorizînd păstrarea orbitalilor *p* nehibridizați, cea de-a doua facilitînd o hibridizare de tip sp^3, cu consecințele imediate asupra valorii unghiurilor;

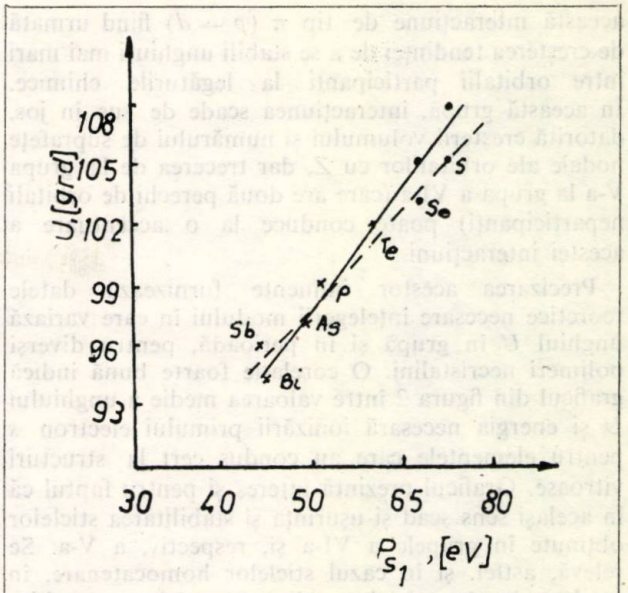


Fig. 2. Dependența unghiului mediu din punte de potențialul de ionizare al primului electron *s* din stratul de valență.

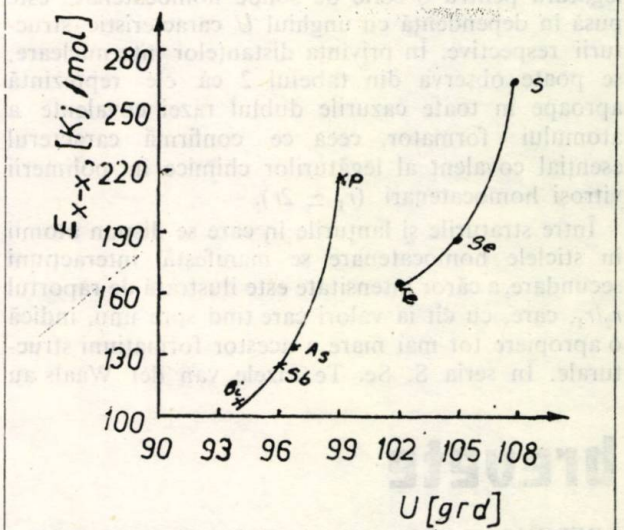


Fig. 3. Dependența energiei de legătură de unghiul mediu din punte.

e) elementele reprezentative cu numărul cuantic principal $n \geqslant 3$ prezintă orbitalii liberi *d* care pot interacționa cu orbitali cu electroni neparticipanți,

Tabelul 3

ΔE_{sp} PENTRU ELEMENTE FORMATOARE DE STICLE UNARE

Elementul formator	Structura electronică	n	n_α	Z	σ_{ns}	σ_{np}	E_{ns}, eV	E_{np}, eV	ΔE_{sp}, eV
Sulf	[Ne] $3s^23p^4$	3	3	16	9,74	10,47	59,24	46,23	13,01
Seleniu	[Ar] $3d^{10}4s^24p^4$	4	3,7	34	24,30	25,65	93,50	69,26	24,24
Fosfor	[Ne] $3s^23p^3$	3	3	15	9,49	10,09	45,88	36,43	9,45
Arseniu	[Ar] $3d^{10}4s^24p^3$	4	3,7	33	24,23	25,36	76,26	58,00	18,25

această interacțiune de tip π ($p \rightarrow d$) fiind urmată de creșterea tendinței de a se stabili unghiuri mai mari între orbitalii participanți la legăturile chimice. În această grupă, interacțiunea scade de sus în jos, datorită creșterii volumului și numărului de suprafețe nodale ale orbitalilor cu Z, dar trecerea de la grupa V-a la grupa a VI-a (care are două perechi de orbitali neparticipanți) poate conduce la o accentuare a acestei interacțiuni.

Precizarea acestor influențe furnizează datele teoretice necesare înțelegerii modului în care variază unghiul U în grupă și în perioadă, pentru diverși polimeri necristalini. O corelație foarte bună indică graficul din figura 2 între valoarea medie a unghiului U și energia necesară ionizării primului electron s pentru elementele care au condus cert la structuri vitroase. Graficul prezintă interes și pentru faptul că în același sens scad și ușurința și stabilitatea sticlelor obținute în grupele a VI-a și, respectiv, a V-a. Se relevă, astfel, și în cazul sticlelor homocatenare, în mod analog cu sticlele oxidice, că scăderea unghiurilor dintre orbitalii de legătură determină o creștere a instabilității structurii [3, 4]. Afirmația este confirmată și de graficul din figura 3, în care energia de legătură pentru o serie de solide homocatenare este pusă în dependență cu unghiul U caracteristic structurii respective. În privința distanțelor internucleare, se poate observa din tabelul 2 că ele reprezintă aproape în toate cazurile dublul razei covalente a atomului formator, ceea ce confirmă caracterul esențial covalent al legăturilor chimice în polimerii vitroși homocatenari ($r_1 \simeq 2r$).

Între straturile și lanțurile în care se dispun atomii în sticlele homocatenare se manifestă interacțiuni secundare, a căror intensitate este ilustrată de raportul r_2/r_1, care, cu cît ia valori care tind spre unu, indică o apropiere tot mai mare a acestor formațiuni structurale. În seria S, Se, Te razele van der Waals au valorile: 1,85; 2,00; 2,20 Å, iar în secvența P, As, Sb se înregistrează valorile: 1,9; 2,0; 2,2 Å. Creșterea valorilor razelor van der Waals ale elementelor cu creșterea lui Z în grupă explică și scăderea în același sens a raportului r_2/r_1 pentru elementele ce formează sticle unare cuprinse în tabelul 2.

4. Concluzii

Polimerii homocatenari vitroși reprezintă o clasă de substanțe mai simplă ceea ce face mai ușoară, acțiunea de a pune în corelație o serie de caracteristici stereochimice ale acestora cu structura electronică a elementelor formatoare.

S-au evidențiat în acest sens factori derivînd din structura electronică a elementelor și modul în care aceștia influențează parametrii structurali, ca distanțe interatomice, unghiuri între orbitalii de legătură, stabilindu-se corelația între stabilitatea sticlelor unare și valorile medii ale unghiurilor specifice structurilor vitroase respective.

Bibliografie

1. RAY, N.H., "Inorganic" Polymers", Academic Press, London, 1978 p. 4.
2. BALTĂ, P. și BALTĂ, E., „Introduction to the Physical Chemistry of the Vitreous State, Ed. Academiei, R.S.R., București, Abacus Press, Tunbridge Wells, Kent, 1976.
3. RADU, D., Rev. Chim., (București), 33, nr., 2, 1982, p. 147.
4. RADU, D., Rev. Chim., (București) 33, nr. 4, 1982, p. 343.
5. KORȘAK, V., V. „Progrese în chimia polimerilor," (trad. din l. rusă). Ed. Științifică, București, 1968.
6. RAWSON, H., „Inorganic Glass-forming Systems," London — New York, Academic Press, 1967.
7. BERERHI, A. și col., J. Non-Crystalline Solids, 30, 1979, p. 253.
8. GRIGOROVICI, R. și MĂNĂILĂ, R., J. Non-Crystalline Solids, 1, 1969, p. 371.
9. SENEMAND, C și COSTA LIMA, M. T. J. Non-Crystalline Solids, 33, 1979, p. 141.
10. NEGOIU, D., „Tratat de chimie anorganică," I. Ed. Tehnică, București, 1972.
11. SIMIONESCU, C., OPREA, C. V., „Tratat de chimia compușilor macromoleculari," Ed. Didactică și Pedagogică, București, 1973.
12. BRÎNDUȘ, L., „Determinarea și aplicațiile parametrilor de ecranare atomici," R.S.R. București, 1976.

Intrat în redacție: 24.II.1984

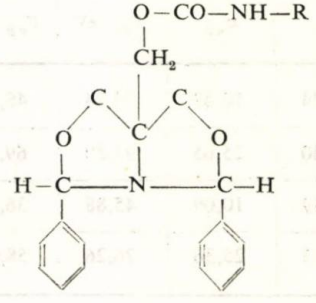
brevete

DERIVAȚI 2,8-DIFENIL-5-ALCHILCARBAMOILOXI-METIL-3,7-DIOXAN-1-AZABICICLO-[3,3,0]-OCTANICI ȘI PROCEDEU DE PREPARARE

Brevet R.S.R. nr. 81795

Invenția se referă la derivați 2,8-difenil-5-alchilcarbamoiloximetil-3,7-dioxa-1-azabiciclo-[3,3,0]-octanici cu proprietăți pesticide și la procedeul de preparare a acestora.

Derivații 2,8-difenil-5-alchilcarbamoiloximetil-3,7-dioxa-1-azabiciclo-[3,3,0]-octanici, conform invenției, au structura chimică corespunzătoare formulei generale:



în care R este o grupă alchil inferioară cu 1—4 atomi de carbon. Sînt substanțe solide, cu puncte de topire de 92—145°C. Prin procedeul de preparare a derivaților, conform invenției, se tratează, la temperatura de reflux, tris — (hidroximetil) — aminometanul cu benzaldehidă, în raport molar 1:1, într-un solvent ce formează azeotrop cu apa, ales dintre benzen, toluen și xilen, cu formarea 2-fenil-4,4-bis-(hidroximetil)-oxazolidinei, care se tratează în aceleași condiții cu benzaldehidă, în raport molar 1:1. Se separă 2,8-difenil-5-hidroximetil-3,7-dioxa-1-azabiciclo-[3,3,0]-octanul, care reacționează în continuare cu un alchilizocianat cu formula RNCO, în care R are semnificația de mai sus, la o temperatură cuprinsă între temperatura camerei și temperatura de reflux, într-un solvent ales dintre dialchilcetone cu 1—4 atomi de carbon în grupa alchil, diclormetan și cloroform, în prezența trietilaminei, în calitate de catalizator. Pentru prepararea derivaților, tris-hidroximetil)-aminometanul se tratează într-o singură treaptă cu benzaldehidă, folosind un raport molor de 1:2.

Derivații, conform invenției, prezintă avantajul că extind gama carbamaților cu noi compuși cu acțiune pesticidă.

Dosar nr. 105765
Data înregistrării: 11.11.81
Data publicării: 30.05.83
Solicitant: Institutul de Cercetări pentru Pesticide-București

Int. Cl.[3]: CO7D498/02
CO7D263/62
Titular: Întreprinderea Chimică « Sinteza » — Oradea

RADU GIURCĂ
STELIAN NICULESCU
CARMEN SĂNDULESCU
EUGENIA BAY
MELANIA ARSENE

Obținerea de preparate cu activitate catalazică de origine microbiană

I. Studii privind biosinteza catalazei

C.Z.: 541.128:663.11

Lucrarea prezintă rezultatele experimentărilor efectuate în vederea stabilirii parametrilor de biosinteză a catalazei. S-a urmărit influența compoziției mediului de cultură, pH-ului, temperaturii și aerării asupra biosintezei enzimei de către Micrococcus lysodeikticus.

The paper presents the results of the investigations regarding the catalase biosynthesis parameters. The influence of the composition of the culture medium, of the pH, temperature and airing on the enzyme biosynthesis by Micrococcus lysodeikticus was studied.

Работа содержит результаты экспериментов, проведенных с целью определения параметров биосинтеза каталазы. Изучено влияние состава среды культуры, pH, температуры и аэрации на биосинтез энзима с помощью Micrococcus lysodeikticus.

Catalaza /EC 1.11.1.6/ este o enzimă oxidoreducătoare prioritar intracelulară, care catalizează reacția de descompunere a apei oxigenate, cu formare de oxigen molecular și apă. Are numeroase utilizări, în special, în industria alimentară. Astfel, catalaza se folosește pentru îndepărtarea excesului de apă oxigenată după sterilizarea atermică a laptelui [1]. În combinație cu glucozoxidaza, catalaza este utilizată pentru obținerea băuturilor dietetice lipsite de glucoză, pentru obținerea maltozei și fructozei pure. Amestecul glucozoxidază—catalază are aplicații ca antioxidant, prin îndepărtarea oxigenului din alimente, împiedicîndu-se dezvoltarea florei microbiene aerobe, precum și autooxidarea lipidelor [2]. Se utilizează, de asemenea, pentru obținerea acidului gluconic pe cale enzimatică, precum și în scopuri analitice, pentru determinarea cantitativă a glucozei și a apei oxigenate [3].

Catalaza poate fi obținută din surse de origine animală sau vegetală, fiind prezentă în cantități mari în ficat [4], eritrocite [5], spanac [6]. Cum astfel de surse sînt deficitare, obținerea prin biosinteză microbiană constituie o rezolvare cu eficiență economică deosebită.

Enzima este produsă practic de către toate microorganismele aerobe, avînd rol fiziologic protector față de efectul nociv al apei oxigenate rezultate în procesul de respirație. Există, însă, microorganisme care, în condiții favorabile, produc catalază în cantități deosebit de mari. Un astfel de microorganism este *Micrococcus lysodeikticus*. În această lucrare se prezintă rezultatele obținute în urma studiilor privind condițiile de biosinteză a catalazei de către tulpina *Micrococcus lysodeikticus* luată în studiu.

Dr. biolog. RADU GIURCĂ, dr. biochim. STELIAN NICULESCU, biochim. CARMEN SĂNDULESCU, biol. EUGENIA BAY și biochim. MELANIA ARSENE, ICECHIM — București, Institutul de Energetică Chimică și Biochimică.

Partea experimentală

Experimentele au fost realizate prin cultivarea submersă a tulpinii *M. lysodeikticus* NCTC 2665 pe agitatoare rotative cu 280 rot./min, în baloane de 750 ml. Drept inocul s-a folosit o cultură de 48 h, dezvoltată pe apă peptonată la 30°C.

S-a urmărit dinamica de producere a catalazei în diferite condiții de biosinteză. Extracția enzimei s-a realizat în tampon fosfat 0,1 M, $pH = 7$, după mojarare cu nisip de cuarț.

Determinarea catalazei s-a efectuat în supernatant prin metoda Asru [7], iar proteina solubilă a fost dozată prin metoda Lowry [8].

Activitatea enzimatică (*AE*) a fost exprimată în μmoli H_2O_2/min/ml extract, iar activitatea specifică (*AS*) în μmoli H_2O_2/min./mg proteină.

În studiul privind influența mediului de cultură asupra biosintezei catalazei s-au utilizat medii naturale avînd ca sursă principală de azot: extract de drojdie, extract de porumb, hidrolizate termice de făină de soia, șrot de soia și drojdie expandată (substanță uscată 1%). Drept sursă principală de carbon s-a folosit glucoză 2%. Mediul a fost suplimentat cu săruri ($NaHCO_3$, K_2HPO_4, $MnSO_4$, NaCl, $FeCl_3$, $MgSO_4$). S-a urmărit, de asemenea, influența pe care o are asupra biosintezei catalazei natura sursei de carbon. Glucoza a fost înlocuită cu zaharoză și melasă în cantități echivalente din punctul de vedere al zahărului reducător (2%) .

Pentru stabilirea *p*H-ului optim de biosinteză a catalazei s-au realizat medii de cultură cu *p*H inițial — 5, 7 8, 9 și 10, prin modificarea concentrației de bicarbonat de sodiu în mediu. Biosinteza s-a efectuat la 28°C, pe un mediu avînd în compoziție extract de drojdie (1%) și glucoză (2%).

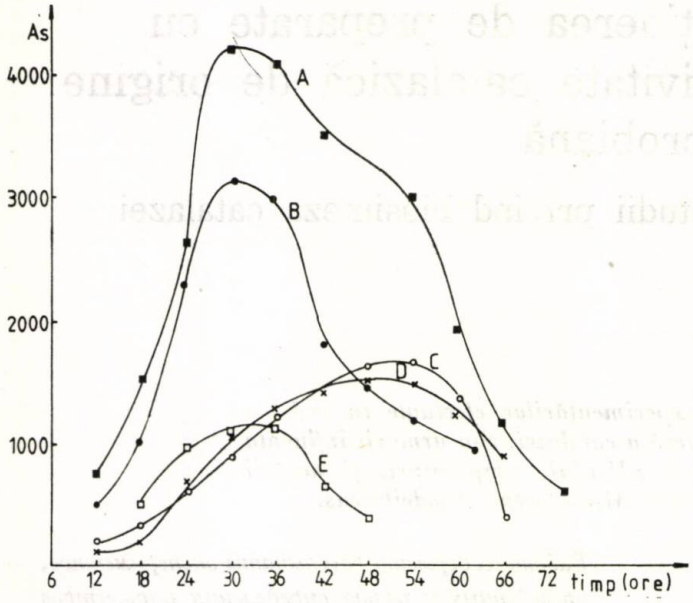


Fig. 1. Influenţa compoziţiei mediului de cultură asupra biosintezei catalazei de către *Micrococcus lysodeikticus*:
A — extract de drojdie, glucoză; *B* — extract de porumb, glucoză; *C* — hidrolizat făină soia, glucoză; *D* — hidrolizat şrot soia, glucoză; *E* — hidrolizat drojdie expandată, glucoză.

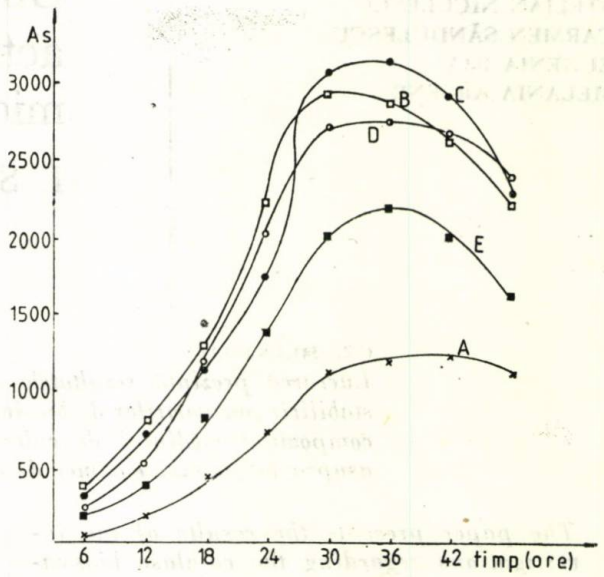


Fig. 2. Influenţa *p*H-ului asupra biosintezei catalazei de către *Micrococcus lysodeikticus*:
A — *p*H 5; *B* — *p*H 7; *C* — *p*H 8; *D* *p*H 9; *E* — *p*H 10.

Pentru urmărirea influenţei temperaturii s-a realizat biosinteza enzimei la 20, 28 şi 35°C, în medii pe bază de extract de drojdii şi glucoză cu *p*H=8.

În condiţiile experimentelor efectuate pe agitator aerarea se face prin agitarea energică (280 rot./min) a baloanelor parţial umplute cu mediu. Variaţia gradului de aerare s-a realizat prin modificarea raportului dintre volumul mediului şi volumul aerului în balon (100/650, 150/600, 200/550 şi 250/500). Mediul utilizat a conţinut extract de drojdie (1%), glucoză (2%). S-a lucrat la *p*H = 8 şi la o temperatură de 28°C.

Rezultate şi discuţii

Influenţa compoziţiei mediului de cultură

Cele mai ridicate activităţi specifice (peste 4000 UI) s-au obţinut pe mediul conţinînd extract de drojdie ca sursă principală de azot (fig. 1). Utilizarea hidrolizatelor de făină şi şrot de soia a avut ca urmare o scădere semnificativă a capacităţii de biosinteză a enzimei. Maximul de biosinteză s-a atins, în acest caz, după 50—54 h de la inoculare, faţă de 30—36 h în cazul utilizării extractului de drojdie, sursă de azot mai uşor asimilabilă (fig. 1).

În experimentele efectuate pentru a se constata influenţa naturii zahărului reducător, s-au obţinut rezultate comparabile din punctul de vedere al activităţii catalazice pe mediile cu glucoză şi zaharoză (tabelul 1). Pe mediile cu melasă în cantitate echivalentă de zahăr reducător, s-au obţinut activităţi specifice mult mai mari (13770 UI, faţă de circa 3000 UI), fapt atribuit compoziţiei melasei (fosfaţi de magneziu şi potasiu, factori de creştere etc.).

Tabelul 1

INFLUENŢA SURSEI DE CARBON ASUPRA BIOSINTEZEI CATALAZEI DE CĂTRE *Micrococcus lysodeikticus*

Sursa de carbon	Sursa de azot	Zahăr reducător, %	AS max., µmol H_2O_2 min/mg prot.
Glucoză	extract de drojdie	2	3 220
Zaharoză	extract de drojdie	2	3 100
Melasă	extract de drojdie	2	13 770

Influenţa pH

După primele ore de dezvoltare a microorganismului, se constată o tendinţă de modificare a *p*H-ului către o valoare convenabilă creşterii, situată în domeniul 7—8. Biosinteza catalazei este favorizată la un *p*H cuprins în domeniul 7—9, la *p*H = 5 obţinîndu-se activităţi enzimatice scăzute (fig. 2).

Influenţa temperaturii

S-au obţinut activităţi specifice ridicate cînd biosinteza s-a realizat la 28°C. Temperatura mai scăzută (20°C) dezavantajează procesul de biosinteză a enzimei de către *Micrococcus lysodeikticus* (fig. 3).

Influenţa aerării

S-a constatat faptul că rapoartele 100/650 şi 150/600 (vol. mediu/vol. aer) sînt favorabile biosintezei catalazei (fig. 4). La creşterea cantităţii de mediu în baloane, ceea ce are ca urmare scăderea eficienţei aerării, s-a constatat scăderea cantităţii de catalază produsă. Rezultatele indică faptul că biosinteza decurge cu randamente bune în condiţii de aerare intensă, oxigenul acţionînd ca inductor pentru această enzimă a sistemului respirator.

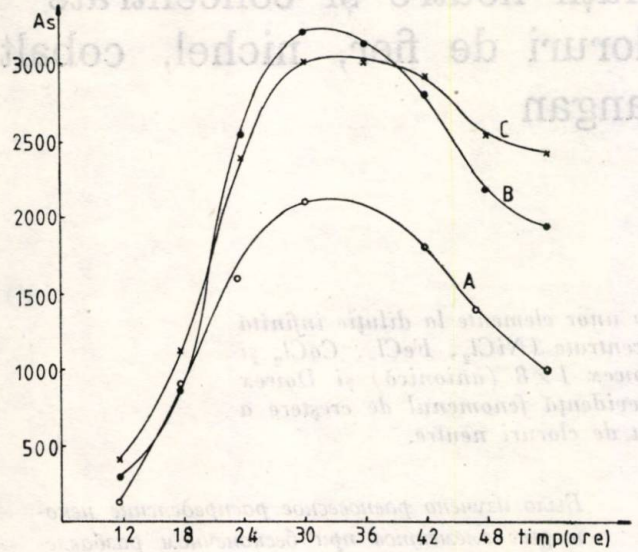


Fig. 3. Influenţa temperaturii asupra biosintezei catalazei de către *Micrococcus lysodeikticus*:
A 20°C; *B* 28°C; *C* 35°C.

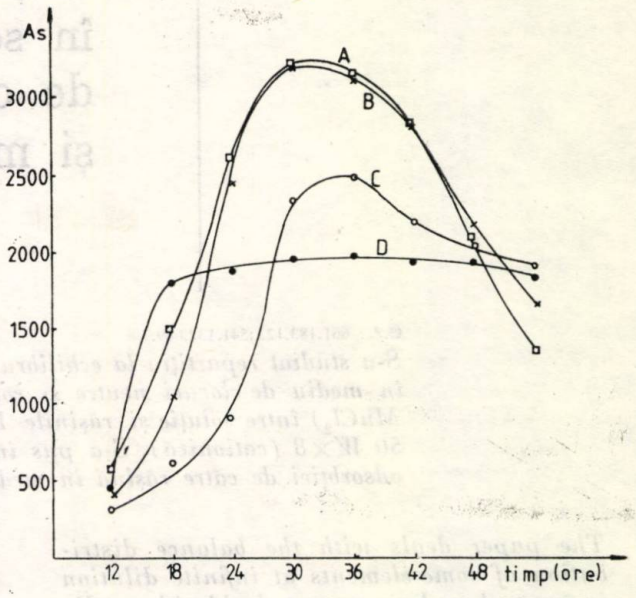


Fig. 4. Influenţa aerării asupra biosintezei catalazei de către *Micrococcus lysodeikticus*:
A — 100/650 (vol. mediu/vol. aer); *B* — 150/600 (vol. mediu/vol. aer); *C* — 200/550 (vol. mediu/vol. aer); *D* — 250/500 (vol. mediu/vol. aer).

Concluzii

S-au stabilit parametrii minimali pentru biosinteza catalazei de către *Micrococcus lysodeikticus:* mediu de cultură conţinînd extract de drojdie (1%), drept sursă principală de azot, şi melasă (2% zahăr reducător), ca sursă principală de carbon, *p*H-8, temperatura de biosinteză 28°C, în condiţii de aerare intensă.

Bibliografie

1. ALTOMARE, R. E., KOHLER, J., GREENFIELD, P. F. şi KITTRELL, J. R. Biotechnol. Bioeng. **16**, 1974, p. 1 659.
2. SCHMID, R. D, Process Biochemistry **14**, nr. 5, 1979, p. 2
3. BUCHHOLZ, K.şi JAWAREK, D., „Enzyme Engineering" vol. 3 ed. PYE E. K. şi WEETAL, H. H.), Acad. Press, New York, 1978, p. 139.
4. HOLMES, R. S. şi MASTERS, C. J., Arch. Biochem. Biophys **148**, nr. 1, 1972, p. 217
5. MIHLIN, D. M., Biologhiceskoe, Okislenie," Akademii Nauk, Moscova, U.R.S.S. 1956, p. 126.
6. GREGORY, R. P. F., Biochim. Biophys. Acta **159**, nr. 3, 1968, p. 429.
7. ASRU, S. K., Anal. Biochem. **47**, 1972, p. 389.
8. LOWRY, O. H., ROSEBROUGH, N. J., FARR, L. A. şi RANDALL, R. J., J. Biol. Chem. **193**, 1951, p. 165.

Intrat în redacţie: 15.III.1985

recenzii

R. PAUL: Field Theoretical Methods in Chemical Physics. **Metode ale teoriei cîmpului în chimia fizică.** Elsevier Science Publishers, Amsterdam, 1982, 414 pag.

Teoria cîmpului va deveni un instrument indispensabil pentru chimişti şi această carte prezintă date clare şi complete despre teoria însăşi şi aplicaţiile acesteia în rezolvarea unei mari varietăţi de probleme chimice.
Volumul a reuşit să reunească atît bazele teoretice cît şi aplicaţiile teoriei cîmpului, dînd totodată mai multe detalii decît în orice lucrare de acest gen. Aceasta face cartea accesibilă celor ce au cunoştinţe de statistică termodinamică şi chimie cuantică elementară. Deşi cartea se adresează în primul rînd chimiştilor, ea poate fi utilizată în rezolvarea unor probleme practice şi de cei ce lucrează în domeniul chimiei fizice şi a ingineriei.
Cartea încearcă să acopere un domeniu vast de probleme pornind de la particula punctiformă fără structură pînă la hidrodinamica şi termodinamica naturii. Primele capitole tratează aspecte teoretice obişnuite, dar plasate într-un context mai larg, în timp ce ultimele capitole încearcă să exprime în termeni microscopici fenomenele macroscopice.
În capitolul I se prezintă principiul Schönberg al cuantificării a doua, utilizînd ca referinţă ecuaţia de difuziune. Se demonstrează că matematica cuantificării a doua nu se limitează la mecanica cuantică, ci este o caracterstică a tuturor ecuaţiilor diferenţiale liniare.
Capitolul al II-lea conţine date despre caracteristicile dinamice, intenţionînd să prezinte acele tablouri temporale diverse care pot fi utilizate pentru a discuta fenomenele dependente de timp.
În capitolul al III-lea se subliniază că principiile termodinamicii statistice pot fi uşor obţinute din principiul Schönberg. Drept urmare, se arată că mediile mecanicii statistice pot fi exprimate în termenii funcţiilor Green „de timp" imaginare şi punîndu-se accent pe calculul acestor cantităţi (funcţii Green).
Capitolele al IV-lea şi al V-lea prezintă date asupra metodelor prin care pot fi calculate funcţiile Green.
În capitolul al VI-lea se introduce teoria măsurătorilor bazate pe răspunsuri liniare ale sistemului la proba experimentală. Caracteristica principală a unor astfel de comportări este aşa-numita funcţie spectrală, care este obţinută efectiv dintr-o măsurare dată. Autorul arată relaţia dintre funcţia spectrală, diferitele tipuri de funcţii Green şi funcţia de expansiune continuă care au fost utilizate în mecanica statistică de neechilibrare.
În capitolul al VII-lea, funcţia Green este adaptată să descrie probleme de structură atomică şi moleculară.
Capitolul al VIII-lea este o ilustrare a capacităţii şi flexibilităţii funcţiilor Green de a fi utilizate în spectroscopia de infraroşu. Se arată, de asemenea, că metodologia aceasta poate fi utilizată cu succes şi la alte tipuri de spectroscopie.

S. COCA

MARIAN DINU

Răşini schimbătoare de ioni în soluţii neutre şi concentrate de cloruri de fier, nichel, cobalt şi mangan

C.Z.: 661.183.123:541.132.669.7/8

S-a studiat repartiţia la echilibru a unor elemente la diluţie infinită în mediu de cloruri neutre şi concentrate ($NiCl_2$, $FeCl_2$, $CoCl_2$ şi $MnCl_2$) între soluţie şi răşinile Dowex 1×8 (anionică) şi Dowex 50 W×8 (cationică). S-a pus în evidenţă fenomenul de creştere a adsorbţiei de către răşină în mediu de cloruri neutre.

The paper deals with the balance distribution of some elements at infinite dilution in neutral and concentrated chloride media ($NiCl_2$, $FeCl_2$, $CoCl_2$ and $MnCl_2$), between the solution and the resins Dowex 1×8 (anionic) and Dowex 50 W×8 (cationic). The phenomenon of adsorption increase by the resin was evidenced in neutral chlorides media.

Было изучено равновесное распределение некоторых элементов при бесконечном разбавлении в среде нейтральных и концентрированных хлоридов ($NiCl_2$, $FeCl_2$, $CoCl_2$ и $MnCl_2$) между раствором и смолами Dowex 1×8 (анионная) и Dowex 50 W×8 (катионная). Выявлено явление экзальтации адсорбции смолой в среде нейтральных хлоридов.

În mediu de cloruri neutre, ionii Cl^- pot avea rolul de complexant, formînd cu diferitele elemente prezente în soluţie complecşi cationici, neutri sau anionici. În soluţiile neutre, sînt posibile o modificare şi o eventuală exaltare a adsorbţiei de către răşină a elementelor în mediu acid. Aceste fenomene se datoresc variaţiei de energie dintre ionii M^{++} şi complexul $(M(II)Cl_n)^{(n-2)-}$. Fenomenul de exaltare a adsorbţiei a fost pus în videnţă în mediu de cloruri, de LiCl, $CaCl_2$, $AlCl_3$ etc., sau în mediu de nitrat de calciu şi de amoniu [1, 3].

Pentru a se pune în evidenţă acest fenomen, s-a studiat repartiţia anumitor elemente între răşina schimbătoare de ioni, Dowex 1×8 şi Dowex 50W × 8, şi soluţiile de cloruri de nichel, cobalt, fier feros şi mangan [4].

Partea experimentală

S-au folosit radioelementele $^{54}_{23}Mn$, $^{59}_{26}Fe$, $^{60}_{27}Co$, $^{64}_{29}Cu$, $^{65}_{30}Zn$, $^{99}_{42}Mo$, $^{124}_{51}Sb$, şi $^{185}_{74}W$, preparate prin iradiere cu neutroni termici în reactorul nuclear.

Pentru echilibrele soluţii-răşină Dowex 1×8 (anionică), s-a folosit coeficientul-limită volumic λ_v, iar pentru răşina Dowex 50W × 8 (cationică), coeficientul-limită masic λ_m [5].

Ing. MARIAN DINU, Centrala Industrială pentru Mecanică Fină şi Scule—Bucureşti.

Rezultate obţinute

1. *Clorura de nichel*

Figurile 1 şi 2 prezintă variaţiile coeficienţilor-limită de repartiţie λ_v şi λ_m ai elementelor Fe, Co, Cu, Mo, W, Mn, Sb între răşină şi soluţia de $NiCl_2$, în funcţie de concentraţie. La 20°C, o soluţie neutră şi saturată de $NiCl_2$ conţine 550 mg $NiCl_2$/ml, ceea ce corespunde la o normalitate a ionilor Cl^- de 8,6 N. Pentru a face o comparaţie cu adsorbţia acestor elemente în mediu acid, s-au raportat, de asemenea, rezultatele lui Krauss şi colab. [6, 7] asupra variaţiei λ_v şi λ_m, între aceleaşi răşini şi soluţiile clorhidrice.

Nichelul nu este adsorbit. În schimb, toate celelalte elemente studiate sînt adsorbite de răşini. Se constată că există o anumită analogie între adsorbţia în mediu de cloruri de nichel şi cea în mediu de acid clorhidric. Elementele puternic adsorbite în primul mediu sînt adsorbite şi în al doilea — remarcă valabilă şi pentru elementele slab adsorbite.

Valoarea absolută a adsorbţiei nu este întotdeauna aceeaşi în cele două medii — acid şi clorură. Fenomenul de exaltare a adsorbţiei este general. Pentru anumite elemente: Fe (III), Mo (VI), Sb (III), Cu (II) şi Mn (II), adsorbţia pe răşina Dowex 1×8 este puternic exaltată în mediul clorură.

Importanţa fenomenului de exaltare a adsorbţiei se poate măsura prin factorul λ/λ', λ fiind coeficientul de repartiţie în mediul de clorură şi λ' cel relativ la mediul acid. Se numeşte factor de exaltare raportul λ/λ'. Tabelul 1 compară adsorbţia în mediile HCl şi $NiCl_2$ la 8,6 N, ceea ce pentru clorura de nichel neutră corespunde concentraţiei la saturaţie.

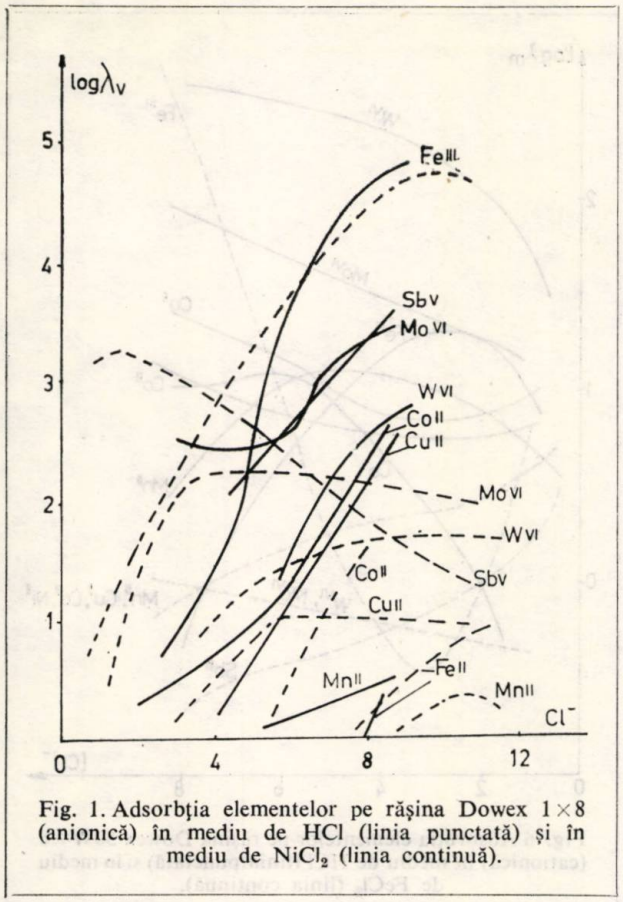


Fig. 1. Adsorbţia elementelor pe răşina Dowex 1×8 (anionică) în mediu de HCl (linia punctată) şi în mediu de $NiCl_2$ (linia continuă).

Se observă că factorul de exaltare nu este neglijabil şi diferă de la un element la altul.

Tabelul 1

COMPARAŢIA ADSORBŢIEI UNOR ELEMENTE ÎN MEDII DE HCl 8,6 N şi DE $NiCl_2$ 8,6 NORMAL ION CLOR. RĂŞINA DOWEX 1×10 [6, 7] ŞI DOWEX 1×8

Elementul adsorbit	Dowex 1×8, mediu $NiCl_2$ λ	Dowex 1×10, mediu HCl λ'	$\frac{\lambda}{\lambda'}$
Mn(II)	3	1	3
Fe(II)	2,5	2,5	1
Fe(III)	38 000	25 000	1,5
Co(II)	190	40	4,7
Cu(II)	110	9	12
Mo(VI)	2 500	100	25
Sb(III)	3 600	70	50
Sb(V)	$84 \cdot 10^6$	$12 \cdot 10^5$	70
W(VI)	400	50	8
Zn(II)	4 000	80	50
Ni(II)	0,4	0,3	—

Pentru un factor de exaltare relativ mic (sub 5), este necesară o anumită rezervă, pentru faptul că s-a folosit răşină cu 8% divinilbenzen (Dowex 1×8), în timp ce în mediu acid răşina a conţinut 10% divinilbenzen (Dowex 1×10).

2. *Clorura de cobalt*

Figurile 3 şi 4 reprezintă variaţiile coeficienţilor-limită de repartiţie λ_v şi λ_m a anumitor elemente între răşinile Dowex 1×8 (anionică) şi Dowex 50×8 (cationică) şi soluţii neutre de $CoCl_2$. S-a studiat, de asemenea, adsorbţia pe răşină a nichelului, utilizînd radiotrasorul cu perioada scurtă $^{65}_{26}Ni$.

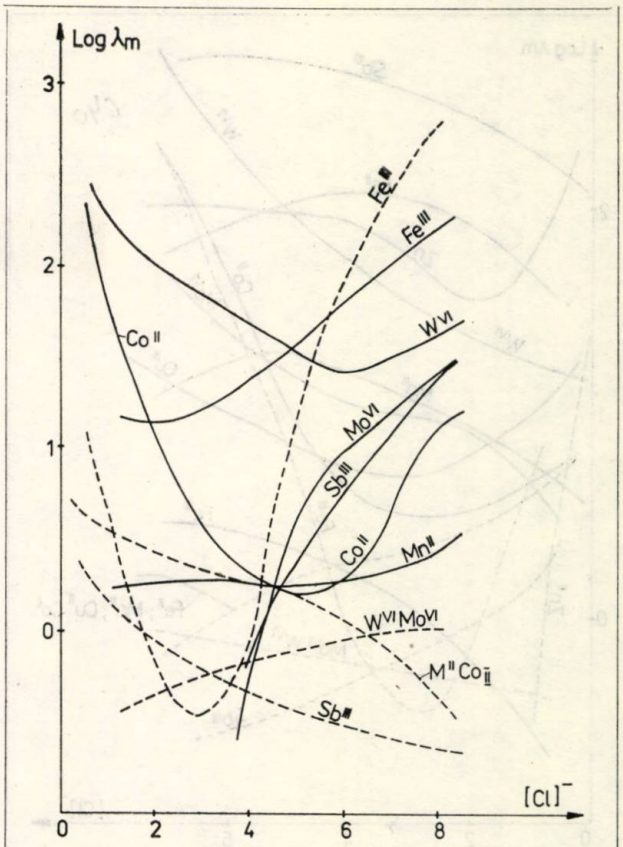


Fig. 2. Adsorbţia elementelor pe răşina Dowex 50W×8 (cationică) în mediu de HCl (linia punctată) şi în mediu de $NiCl_2$ (linia continuă).

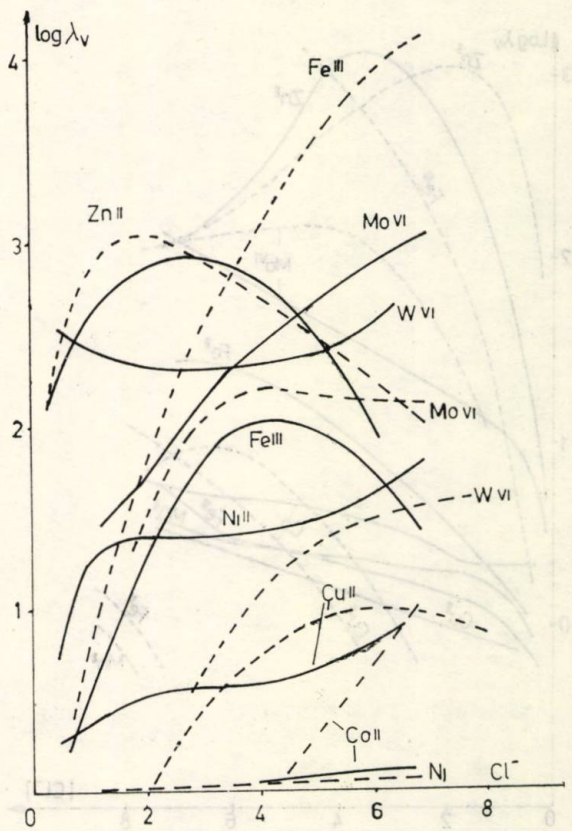


Fig. 3. Adsorbţia elementelor pe răşină Dowex 1×8 (anionică) în mediu de HCl (linia punctată) şi în mediu de $CoCl_2$ (linia continuă).

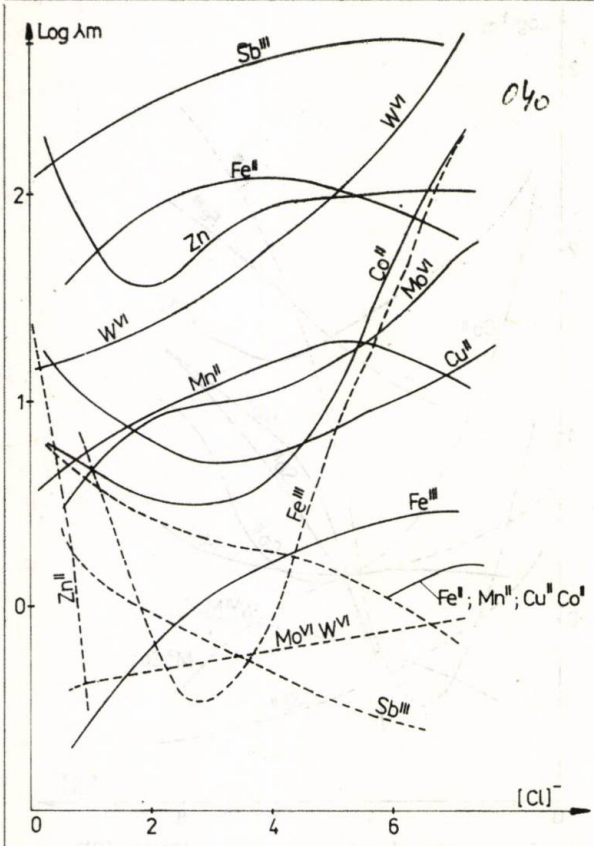


Fig. 4. Adsorbţia elementelor pe răşina Dowex 1×8 (anionică) în mediu de HCl (linia punctată) şi în mediu de $CoCl_2$ (linia continuă).

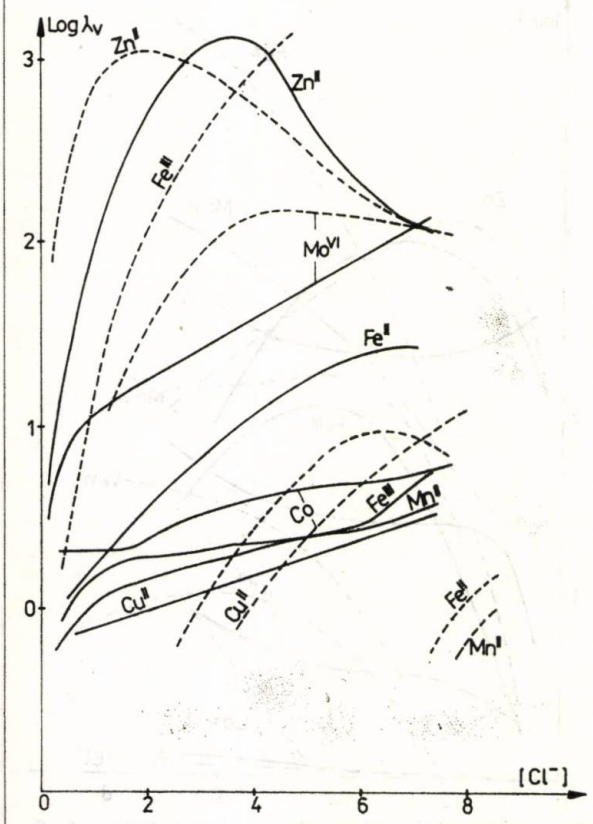


Fig. 5. Adsorbţia elementelor pe răşina Dowex 50W×8 (cationică) în mediu de HCl (linia punctată) şi în mediu de $FeCl_2$ (linia continuă).

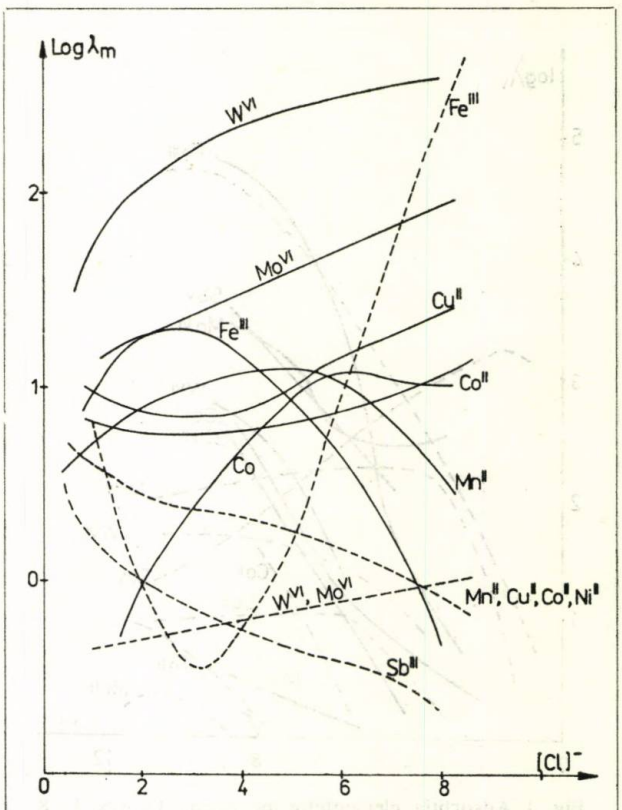


Fig. 6 Adsorbţia elementelor pe răşina Dowex 50W×8 (cationică) în mediu de HCl (linia punctată) şi în mediu de $FeCl_2$ (linia continuă).

Pentru a avea comparaţie cu mediul acid, s-au raportat şi rezultatele lui N e l s o n [8] asupra variaţiei λ_m în mediu de HCl pur.

3. *Clorura de fier feros*

Figura 5 reprezintă curbele de repartiţie în mediu de $FeCl_2$ pentru anumite elemente, în soluţie şi răşină Dowex 1×8.

Răşina adsoarbe puternic Zn (II), Mo (VI) şi W (VI), în timp ce elementele Cu (II), Mn (II) şi Co (II) sînt slab adsorbite. Coeficientul de repartiţie a fierului Fe (II) creşte cu concentraţia în clorură, însă nu suficient de mult pentru a permite separarea fierului de principalele lui impurităţi: cupru, cobalt şi mangan.

Figura 6 reprezintă curbele de repartiţie a cîtorva elemente între soluţia de $FeCl_2$ neutră şi răşina Dowex 50W × 8. În afară de W (VI), toate celelalte elemente sînt slab adsorbite de răşină, ceea ce indică imposibilitatea unor separări.

4. *Clorura de mangan*

În figura 7 se prezintă variaţia coeficientului de repartiţie λ_v a anumitor elemente în mediu de $MnCl_2$ neutru şi HCl pe răşină Dowex 1×8. Se observă o exaltare a adsorbţiei elementelor Cu (II), W (VI), Mo (VI), Zn (II), Zr (IV), în timp ce Fe (III) şi Co (II) arată o diminuare a adsorbţiei pe răşina Dowex 1×8.

Se constată o anumită analogie între adsorbţia în mediu de clorură de mangan neutră şi cea în mediu de acid clorhidric — analogie constatată şi în cazul nichelului.

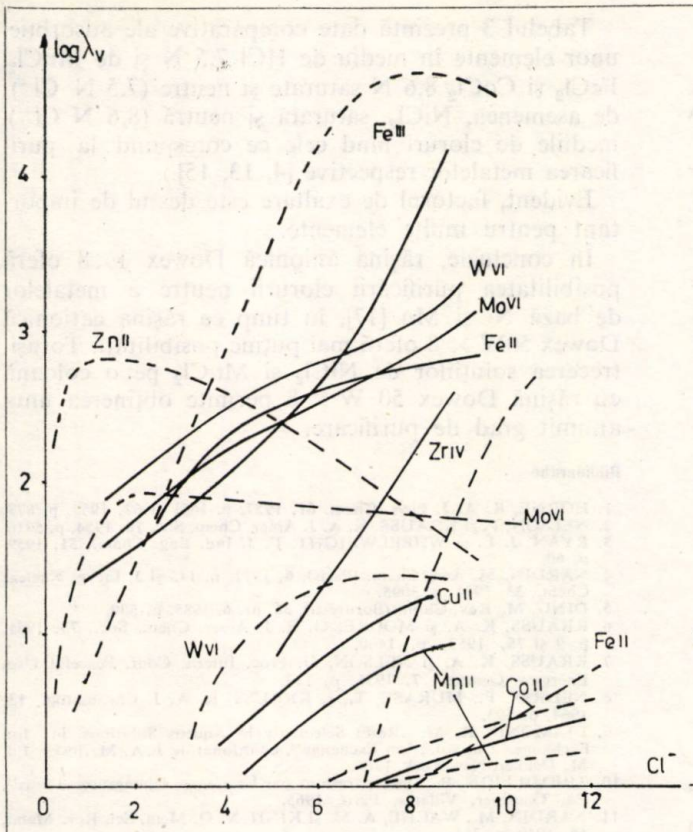


Fig. 7. Adsorbţia elementelor pe răşina Dowex 1×8 (anionică) în mediu de HCl (linia punctată) şi în mediu de $MnCl_2$ (linia continuă).

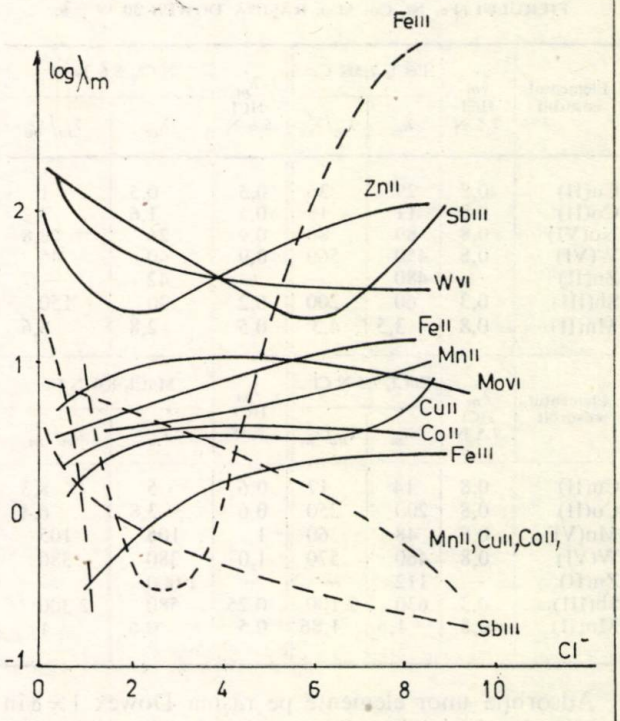


Fig. 8. Adsorbţia elementelor pe răşina Dowex 50W×8 (cationică) în mediu de HCl (linia punctată) şi în mediu de $MnCl_2$ (linia continuă).

Tabelul 2 prezintă o comparaţie a adsorbţiei în mediu de clorură neutră $MnCl_2$ şi în mediu de HCl pur, la 8,5 N.

Tabelul 2

COMPARAŢIA ADSORBŢIEI UNOR ELEMENTE ÎN MEDIU DE HC[1] 8,5 N ŞI $MnCl_2$ 8,5 N. RĂŞINĂ DOWEX 1×8.

Elementul adsorbit	Mediu $MnCl_2$ 8.5 N λ_i	Mediu HCl 8.5 N λ'_v	$\frac{\lambda_v}{\lambda'_v}$
Zn(II)	1 800	100	18
Mo(VI)	800	95	8,4
W(VI)	900	40	22,5
Cu(II)	58	8,5	6,7
Fe(III)	2 000	2,500	—
Zr(IV)	200	9	22,2
Co(II)	0,7	0,5	—
Mn(II)	4	0	—
Ni(II)	0	0	0

Figura 8 prezintă variaţia coeficientului de repartiţie λ_m a unor elemente în mediu de $MnCl_2$ şi răşină Dowex 50W × 8. Se observă că majoritatea elementelor studiate sînt mai puternic adsorbite în mediu de $MnCl_2$, decît în mediu de HCl.

Discuţia rezultatelor

Nichelul nu este adsorbit pe răşina Dowex 1×8 în mediu de clorură neutră sau în mediu de HCl. Acest fenomen de nefixare, ce corespunde comportamentului alcalinelor şi alcalino-pămîntoaselor [9, 10], indică faptul că nichelul nu este complexat în soluţiile respective.

Cobaltul, fierul şi manganul sînt fixaţi pe răşină numai parţial, ceea ce dovedeşte că nu trebuie exclus un anumit grad de complexare.

Coeficienţii de repartiţie ai majorităţii cationilor studiaţi cresc cu concentraţia în clorura metalică.

Pentru anumite elemente, se observă un maxim pe curba de variaţie a coeficientului de repartiţie — cum este cazul pentru Zn (II) şi W (VI) în mediu de $FeCl_2$; de asemenea, Zn (II) şi W (VI) în mediu de $CoCl_2$ şi răşina Dowex 1×8.

Creşterea adsorbţiei anumitor elemente în mediu de cloruri neutre se poate explica prin rolul complexant al anionului Cl^- [4, 11]. Acest efect devine important atunci cînd anionul Cl^- complexant este introdus sub formă de sare a unui element metalic concentrat necomplexat [1, 10, 12], a cărui afinitate pentru moleculele de apă este mare şi în care concentraţiile mari modifică substanţial solvatarea elementului ce se fixează şi, în consecinţă, stabilizează aceşti complecşi.

Exaltarea repartiţiei cationilor, impuritate pusă în evidenţă în clorurile de nichel şi mangan, se regăseşte şi în clorurile de cobalt şi de fier feros. Fenomenul nu este, însă general, el manifestîndu-se numai pentru anumite elemente.

Cationul metalic de bază Ni (II) nu este adsorbit de răşina Dowex 50 W × 8. Ceilalţi cationi metalici de bază: Fe (II), Co (II) şi Mn (II) sînt parţial adsorbiţi pe răşina Dowex 50 W × 8.

Tabelul 3

COMPARAȚIA ADSORBȚIEI UNOR ELEMENTE ÎN MEDIU DE HCL PUR [8] ȘI ÎN MEDIU DE CLORURI ALE METALELOR DIN GRUPA FIERULUI (Fe, Ni, Co, Mn). RĂȘINĂ DOWEX 50 W × 8.

Elementul adsorbit	λ'_m HCl 7,5 N	$FeCl_2$ 7,5N Cl^-		λ'_m HCl 8,6 N	$NiCl_2$ 8,6 N Cl^-	
		λ_m	λ_m/λ'_m		λ_m	λ_m/λ'_m
Cu(II)	0,8	29	36	0,5	0,5	1
Co(II)	0,8	11	13	0,5	1,6	3,2
No(VI)	0,8	89	80	0,9	26	28,8
W(VI)	0,8	450	560	0,9	40	45
Zn(II)	—	480	—	—	42	—
Sb(III)	0,3	60	200	0,2	30	150
Mn(II)	0,8	3,5	4,3	0,5	2,8	5,6
Elementul adsorbit	λ'_m HCl 7,5 N	$CoCl_2$ 7,5 N Cl^-		λ_m HCl 8 N	$MnCl_2$ 8,6 N Cl-	
		λ_m	λ_m/λ'_m		λ_m	λ_m/λ'_m
Cu(II)	0,8	14	17	0,6	5	8,3
Co(II)	0,8	200	250	0,6	3,8	6,4
Mo(VI)	0,8	48	60	1	105	105
W(VI)	0,8	460	570	1,0	380	380
Zn(II)	—	112	—	—	1 000	—
Sb(III)	0,3	630	2 100	0,25	580	2 300
Mn(II)	0,8	1,5	1,86	0,5	0,6	1

Adsorbția unor elemente pe rășina Dowex 1×8 în mediu de cloruri metalice este analoagă cu cea din mediul de HCl. Această analogie nu a fost regăsită în cazul rășinii Dowex 50 W × 8. Din contră, se constată că majoritatea elementelor ce nu sînt adsorbite în mediu de HCl concentrat sînt fixate pe rășină în mediu de cloruri concentrate.

Tabelul 3 prezintă date comparative ale adsorbției unor elemente în mediu de HCl 7,5 N și de $MnCl_2$, $FeCl_2$ și $CoCl_2$ 8,6 N saturate și neutre (7,5 N Cl^-); de asemenea, $NiCl_2$, saturată și neutră (8,6 N Cl^-), mediile de cloruri fiind cele ce corespund la purificarea metalelor respective [4, 13, 15].

Evident, factorul de exaltare este destul de important pentru multe elemente.

În concluzie, rășina anionică Dowex 1×8 oferă posibilitatea purificării clorurii neutre a metalelor de bază Ni și Mn [17], în timp ce rășina cationică Dowex 50W × 8 oferă mai puține posibilități. Totuși, trecerea soluțiilor de $NiCl_2$ și $MnCl_2$ pe o coloană cu rășină Dowex 50 W × 8 permite obținerea unui anumit grad de purificare.

Bibliografie

1. HORNE, R. A. J. Phys. Chem. **61**, 1957, p. 1651 și **62**, 1958, p. 873
2. NELSON, F. și KRAUSS, K. A. J. Amer. Chem. Soc. **76**, 1954, p. 5916
3. RYAN, J. L. și WHEELWRIGHT, E. J. Ind. Eng. Chem., **51**, 1959 p. 60.
4. NARDIN, M. Ann. Chem. (Paris), **6**, 1971, p. 143 și J. Inorg. Nuclear Chem., **33**, 1971, p. 3095.
5. DINU, M. Rev. Chim. (București), 36, nr. 6, 1985. p. **509**,
6. KRAUSS, K. A. și MOORE, G. E. J. Amer. Chem. Soc., **73**, 1951, p. 9 și **75**, 1953, p. 1460.
7. KRAUSS, K. A. și NELSON, G. Proc. Intern. Conf. Peaceful Uses Energy — Geneva, **7**, 1956, p. 113.
8. NELSON, F., MURASE, T., și KRAUSS, K. A. J. Chromatog., **13**, 1964, p. 503.
9. DIAMOND, R. M. ,,Resin Selectivity in Aqueus Solutions in Ion Exchange, '' în vol. ,,Ion Exchange'', coordonat de J. A. Marinsky, Ed. M. Dekker, New York, 1966.
10. TREMILLION, B., Les séparations par les résines échangeuses d'ions'', Ed. Gauthier, Villares, Paris, 1965.
11. NARDIN, M., WACHE, A. M. și KINH, V. Q. Mem. Sci. Rev. Metal, **66** 1969, p. 311.
12. TREMILLION, B. Bull. Soc. Chim. France, **275**, 1961, p. 87.
13. NARDIN, M și KINH, V. Q. C. R. Acad. Sci. Paris, **266**, 1968, p. 307.
14. NARDIN, M. TALBOT-BESNARD, S. C. R. Acad. Sci, Paris, **269C**, 1969, p. 1608.
15. NARDIN, M. C. R. Acad., Paris, **269C**, 1969, p. 1237.
16. Le HERICY, J.; NARDIN, M. și KINH, V. Q. C. R. Acad. Sci. Paris, **269C**, 1969, p. 224.
17. NARDIN, M. Mem. Sci. Rev. Metal, **67**, 1970, p. 431.

Intrat în redacție: 10.IV.1984

recenzii

C. STRUMILLO: **Bazele teoriei și tehnicii uscării.** Ed. Tehnică, București, 1984, 463 pag.

Cartea, apărută în a doua ediție revăzută și completată, este rezultatul preocupărilor din ultima perioadă în domeniul tehnicii și teoriei procesului de uscare.

În perioada de criză energetică, aplicarea procesului de uscare în practica industrială capătă o importanță deosebită, pe de o parte prin vasta lui răspîndire, iar pe de altă parte prin imensul lui consum de energie — circa 10% din combustibilul extras este estimat a se consuma în realizarea diferitelor procese de uscare.

Marea varietate a materialelor supuse uscării, din punctul de vedere al proprietăților lor fizice și chimice, creează dificultăți suplimentare în tratarea teoretică a procesului și în alegerea corespunzătoare a tehnicii de uscare. În acest sens, cartea își propune ca obiect tratarea bazelor teoretice ale procesului de uscare termică, proces tehnologic care cuprinde transferul de căldură și masă și este însoțit de modificări structural-mecanice și uneori și chimice, ale materialului supus uscării.

Prezentarea materialului este făcută în cadrul a 12 capitole. Primele cinci capitole tratează termodinamica aerului umed și a materialelor umede, transferul de căldură și masă în procesul de uscare, cinetica procesului și metodele experimentale de determinare a anumitor parametri caracteristici procesului de uscare. Următoarele două capitole descriu principiile generale de calcul al uscătoarelor, clasificarea și indicii de funcționare a uscătoarelor. Sînt prezentate grafice și metode analitice noi pentru calcularea uscătoarelor (cu folosirea bilanțurilor diferențiale) și analiza modelării matematice a uscătoarelor.

Capitolele 8—11 cuprind partea de aparatură utilizată în uscarea prin convecție, uscarea prin contact, uscarea sub acțiunea cîmpurilor energetice și în alte metode de uscare. Sînt descrise construcția, principiul de funcționare, destinația, avantajele și dezavantajele, precum și metodele de calcul al diferitelor tipuri de uscătoare. În afară de aceasta, sînt analizate metodele de intensificare a procesului de uscare, alegerea condițiilor optime de uscare, precum și stabilirea metodei raționale de uscare cu luarea în considerație a aspectelor economice. Cel mai mult spațiu este afectat uscătoarelor prin dispersie, datorită perspectivei lor de aplicare.

În ultimul capitol, se prezintă metoda de alegere a uscătoarelor luînd în considerare proprietățile fizice ale materialelor supuse uscării, măsurile de securitate ce trebuie luate la proiectarea și exploatarea aparaturii de uscare, precum și probleme energetice și de optimizare. Pentru ilustrarea materialului teoretic, la sfîrșitul capitolelor respective sînt prezentate cîteva exemple numerice, fapt ce sporește gradul de utilizare a cărții. Lucrarea cuprinde, de asemenea, și un bogat material bibliografic actualizat prezentat în încheierea capitolelor, iar la sfîrșit tabele auxiliare și diagrame de calcul și de transformare pentru diferite mărimi și constante fizice caracteristice. În text, sînt înglobate în număr impresionant tabele, figuri grafice și scheme de utilaje. Astfel structurată, cartea corespunde exigențelor impuse de activitatea de cercetare și proiectare, este utilă tuturor celor ce se ocupă de studierea proceselor de uscare în diferite industrii și studenților de la facultățile de inginerie chimică.

D. ȘOTCĂ

MIHAI CRUCEANU
ANGELA POPA
EVELINE POPOVICI
AURELIA VASILE
MARIA ALEXANDROAEI
FELICIA IACOMI

Impurificarea cu fier a sitelor moleculare de tip NaA

C.Z.: 661.183.6:546.7

Se studiază, repartiția fierului în timpul cristalizării și posibilitățile sale de reținere și se urmărește reducerea conținutului de fier din zeolit, prin utilizarea unor amine. S-a constatat că fierul, prin cristalizare, se acumulează apreciabil în faza solidă, impurificînd-o. Spectrele RES au pus în evidență localizarea fierului în pozițiile cationice ale sitelor moleculare de tip NaA. Dietilamina și ciclohexilamina, sub formă de soluție apoasă cu concentrația de 1%, utilizate în vederea complexării fierului, în funcție de valorile pH-ului și de temperatură, au condus la grade de extracție de 46, respectiv, 22%.

Repartition of trace iron between liquid reaction medium and crystals and the possibilities to retain them on zeolite and the decrease of the iron content of zeolite by utilization of some amine have been investigated. During crystallization, iron is accumulated in the solid phase as impurity. The ESR spectra showed that the iron is located especially in the cationic sites in the molecular sieves of NaA type. Diethylamine and cyclohexylamine as aqueous solution of 1%, employed for iron complexation, at different pH and temperatures, led to an extraction degree of iron of 46 and 22%, respectively.

В настоящей работе изучается распределение железа при кристаллизации и его возможность задержаться, а также снижение содержания железа в цеолитах с помощью аминов. Было констатировано, что уже в первые часы кристаллизации в значительной мере железо накапливается в твердой фазе, загрязняя ее. Спектры ЭСР выявили сосредоточение железа в катионных позициях молекулярных сит типа NaA. Диэтиламин и циклогексиламин в виде водного раствора концентрации 1%, использованные для комплексования железа, в зависимости от значения pH и температуры привели к степеням экстракции 46, соответственно 22%.

Extinderea continuă a domeniilor de utilizare a sitelor moleculare a mărit exigența consumatorilor, privind calitatea produselor. Unul dintre domeniile de utilizare îl constituie condiționarea detergenților cu site moleculare [1—7].

În prezent, se găsesc pe piață numeroase produse, ca, de exemplu: SASIL, TYPE, GILTAM 12, HAB A-40 etc., care sînt site moleculare de tip NaA, folosite ca agenți subsidiari de condiționare a detergenților și care au un conținut de fier ce nu depășește 120 γ Fe/g.

Producția curentă a sitelor moleculare folosește ca materii prime soluții industriale de silicat și aluminat de sodiu, care, datorită conținutului mare de fier, conduc la obținerea unor produse cu conținut ridicat de fier, respectiv 3 000—4 000 γ Fe/g și care, în consecință, sînt departe de a îndeplini condițiile impuse de condiționare a detergenților.

Deși obținerea sitelor moleculare a fost larg studiată, stabilindu-se condițiile și mecanismul de sinteză [8], totuși rolul și influența fierului nu au constituit obiectul unor cercetări amănunțite. Această lucrare conține date referitoare la mecanismul de fixare a fierului, în decursul cristalizării sitelor moleculare de tip NaA, cît și găsirea unor posibilități de reducere a conținutului de fier din acestea.

Partea experimentală

Utilizînd ca materii prime soluții de aluminat și silicat de sodiu, s-au efectuat, la temperatura de 95 $\pm$ 5°C, sinteze de site moleculare de tip NaA, realizîndu-se medii de reacție cu rapoarte molare $SiO_2/Al_2O_3 = 1{,}897$; $Na_2O/Al_2O_3 = 3{,}143$ și cu conținut variabil de fier, cuprins între 50 și 400 γ Fe/ml amestec inițial de reactanți.

După 8 ore de cristalizare, toate produsele au fost spălate în condiții identice, pînă la $pH = 9{,}5$. Dozarea fierului s-a efectuat fotocolorimetric, în prezență de ortofenantrolină [9]. Produsele zeolitice obținute au avut o concentrație în fier cuprinsă între

Dr. ing. MIHAI CRUCEANU, dr. chim. ANGELA POPA, dr. chim. EVELINE POPOVICI, chim. AURELIA VASILE și chim. MARIA ALEXANDROAEI, Institutul Politehnic — Iași. Facultatea de Tehnologie Chimică. Fiz. FELICIA IACOMI, Universitatea „Al. I. Cuza" — Iași. Facultatea de Fizică.

430 şi 3900 γ Fe/g. Produsele au fost analizate şi prin spectrofotometrie în IR, folosind probe deshidrate în prealabil timp de 10 ore la 200°C, în vid, pastilate sub vacuum la circa 50 t/cm² cu KBr, în proporţie de 1:200.

Rezultate şi interpretări

Din analiza conţinutului de fier din apele-mamă şi din produsul solid, faţă de concentraţia fierului în amestecul iniţial de reactanţi, se constată o accentuată tendinţă de acumulare a fierului în zeolit şi că această acumulare creşte odată cu creşterea conţinutului de fier în amestecul iniţial de reactanţi.

De asemenea, se constată că are loc şi o creştere a concentraţiei fierului în apele-mamă, odată cu creşterea concentraţiei fierului în amestecul iniţial de reactanţi, dar că această creştere este mult mai redusă.

Urmărind cinetica repartizării fierului în timpul cristalizării, se constată o acumulare progresivă a acestuia în produsul solid, acumulare care tinde spre o valoare-limită ce constituie concentraţia de echilibru a fierului, specifică perioadei de definitivare a cristalizării [8]. Figura 2 ilustrează faptul că această concentraţie de echilibru este dependentă de concentraţia fierului din amestecul iniţial de reactanţi supus cristalizării.

Pe baza rezultatelor experimentale se poate presupune că, în decursul sintezei sitelor moleculare de tip NaA, reţinerea fierului se realizează după

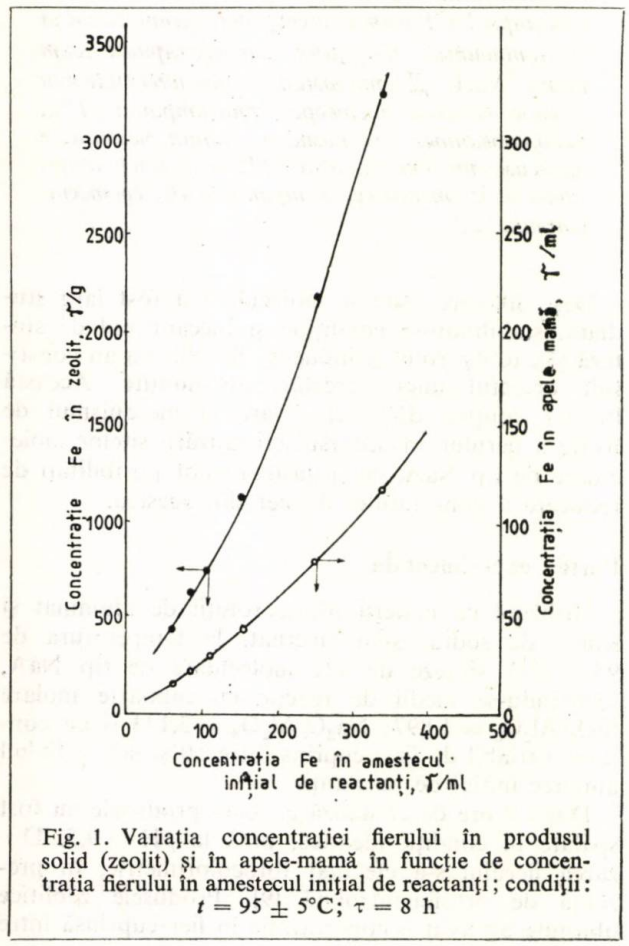


Fig. 1. Variaţia concentraţiei fierului în produsul solid (zeolit) şi în apele-mamă în funcţie de concentraţia fierului în amestecul iniţial de reactanţi; condiţii: $t = 95 \pm 5°C$; $\tau = 8$ h

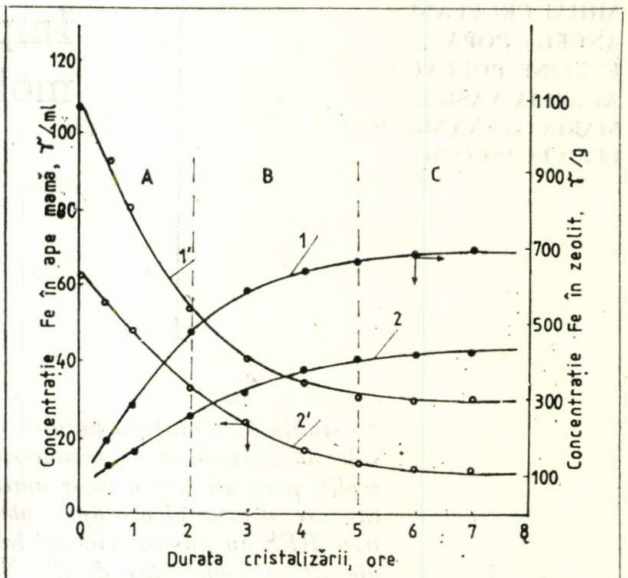


Fig. 2. Variaţia concentraţiei fierului în produsul solid (1, 2) şi în apele-mamă (1′, 2′), în funcţie de durata cristalizării, la concentraţii ale fierului în amestecul iniţial de reactanţi de 65 şi, respectiv, 112 γ Fe/ml amestec.

următorul mecanism: într-o primă fază, notată „faza A", în care mediul de reacţie are structură geliformă, ionii de fier se acumulează cu preponderenţă în faza solidă, fiind reţinuţi prin adsorbţie. Urmează o fază de tranziţie, notată „faza B", în decursul căreia începe organizarea spaţială a structurii amorfe în structură cristalină.

Conform mecanismului de cristalizare, cunoscut pentru sinteza sitelor moleculare [8, 14], se realizează, iniţial, o depolimerizare a gelului, timp în care ionii de fier se găseau adsorbiţi pe acesta, trec în faza lichidă. În continuare are loc, în prezenţa ionilor de fier, agregarea speciilor solubile aluminosilicatice, cu formarea noii structuri cristaline.

În ultimele ore ale sintezei, „faza C", structura cristalină este finalizată, produsul dobîndeşte un grad înalt de cristalinitate, iar concentraţia ionilor de fier tinde asimptotic spre o valoare-limită, care se găseşte în echilibru cu concentraţia fazei lichide.

Ca posibilităţi de reţinere a fierului în produsul cristalin, se pot enumera:

— reţinerea prin adsorbţie sau prin dopare, pe suprafaţa exterioară sau în cavităţile zeolitice;

— substituţia izomorfă a atomilor de aluminiu cu atomi de fier, care participă astfel la edificarea structurii cristaline;

— schimbul ionic al unor ioni de sodiu, care conferă neutralizarea sarcinii negative excedentare a tetraedrelor de aluminiu, cu ioni de fier.

Prima posibilitate de încorporare a fierului, în probele studiate, a fost înlăturată prin modul de condiţionare a acestora, după cristalizare şi filtrare. În plus, reţinerea prin dopare, nefiind un fenomen stoichiometric, nu explică graficele din figura 1, din care rezultă relaţii cantitative între concentraţia fierului din zeolit şi concentraţia fierului în amestecul iniţial de reactanţi, supus cristalizării:

$$C_z = k_1 \cdot C_m^{k_2}$$

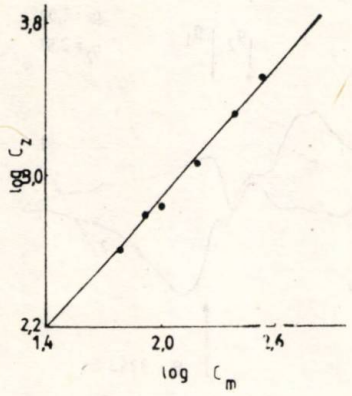


Fig. 3. Variaţia concentraţiei fierului din zeolit, log C_z, în funcţie de concentraţia fierului din amestecul de reactanţi, log C_m.

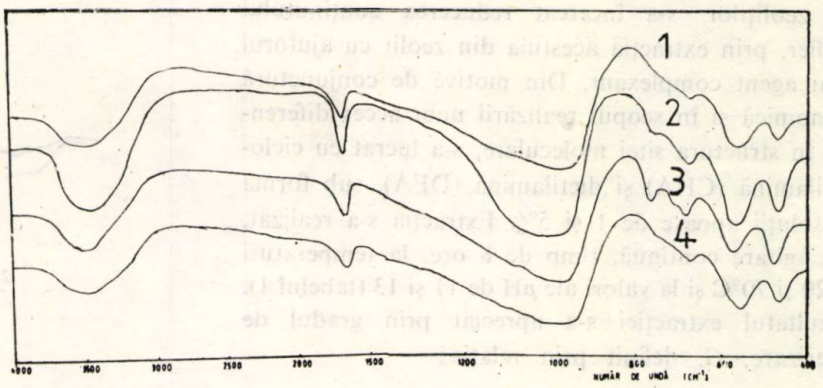


Fig. 4. Spectrele în IR ale produselor zeolitice cu un conţinut de: *1* — 625 γ Fe/g; *2* — 900 γ Fe/g; *3* — 1145 γ Fe/g; *4* — 2193 γ Fe/g;

în care:

C_m — este concentraţia fierului în amestecul iniţial de reactanţi, γFe/ml amestec de reactanţi;

C_z — concentraţia fierului în zeolit, γ Fe/g;

k_1 şi k_2 — constante.

Calculul constantelor a condus la următoarea expresie:

$$\log C_z = 1{,}13 \cdot \log C_m + 0{,}60$$

relaţie reprezentată grafic în figura 3.

Existenţa acestei relaţii cantitative pledează pentru posibilitatea reţinerii fierului prin substituţie izomorfă sau schimb ionic, fără a se putea aprecia gradul lor de participare.

Pentru clarificarea acestei situaţii s-au analizat spectrele în IR şi semnale RES, pentru produse sintetizate cu fier, comparativ cu un produs de referinţă, sintetizat dintr-un mediu de reacţie ce nu conţinea ioni de fier.

Deoarece nu se constată prezenţa benzii de la 434 cm^{-1} [15], caracteristică vibraţiei legăturii Fe—O, se apreciază că fierul nu se găseşte încorporat prin substituţie izomorfă, situaţie exemplificată de figura 4.

Figura 5 prezintă spectrul RES al zeolitului de tip NaA cu un conţinut de 1 145 γ Fe/g. Spectre asemănătoare au fost obţinute de Derouane şi colab. [16], precum şi de Wichterlova şi colab. [17], pentru zeoliţi de tip NaY, NH_4Y. şi HNaY.

Spectrul RES al ionului de fier s-a trasat la temperatura camerei. S-au evidenţiat două semnale RES ale ionilor de fier: o linie simetrică largă la $g_2 = 2{,}252$ (H = 1071,6 Gs) şi o linie apropiată la $g_1 = 2{,}09$ (H = 733,0 Gs), mascată de spectrul dat de cavitatea rezonantă. Nu s-au pus în evidenţă linii corespunzătoare unor valori mai mari ale factorului g, aşa cum s-a constatat în lucrările [1, 2]. Absenţa acestor linii indică faptul că fierul nu a intrat în scheletul zeolitului. Ionul de fier, caracterizat prin $g_1 = 2{,}09$, este situat în poziţiile cationice de schimb, avînd o coordinaţie octaedrică. Prezenţa semnalului larg la $g_2 = 2{,}252$ indică formarea unor grupări hidroxilice afiliate ionului feric din poziţiile cationice.

Tabelul 1

GRADUL DE DEFERIZARE, *G* %, AL FIERULUI DIN SITA MOLECULARĂ NaA, CRISTALINĂ, CU CHA şi DEA, SOLUŢII

Sită moleculară, γ Fe/g	Ciclohexilamină, CHA					Dietilamină, DEA	
	1 %; 20°C; pH = 11	1 %; 20°C; pH = 13	1 %; 70°C; pH = 11	1 %; 70°C; pH = 13	5 %; 20°C; pH = 11	1 %; 20°C; pH = 11	5 %; 20°C; pH = 13
430	3,75	17,87	9,75	22,09	5,62	46,62	50,98
533	2,26	14,62	6,47	15,56	3,18	30,08	43,81
625	1,31	8,50	2,72	11,50	2,12	18,23	27,14
795	1,12	4,50	1,62	5,87	1,12	7,14	11,83
900	1,10	2,68	1,00	3,75	1,10	5,02	8,74

Deoarece prezenţa fierului este nedorită, în cele mai multe din utilizările actuale şi de perspectivă ale zeoliţilor s-a încercat reducerea conţinutului de fier, prin extracţia acestuia din zeolit cu ajutorul unui agent complexant. Din motive de conjunctură economică şi în scopul realizării unui acces diferenţiat în structura sitei moleculare, s-a lucrat cu ciclohexilamină (CHA) şi dietilamină (DEA), sub formă de soluţii apoase de 1 şi 5%. Extracţia s-a realizat, sub agitare continuă, timp de 8 ore, la temperaturi de 20 şi 70°C şi la valori ale *p*H de 11 şi 13 (tabelul 1). Rezultatul extracţiei s-a apreciat prin gradul de deferizare, *G*, definit prin relaţia:

$$G = \frac{C_i - C_f}{C_i} \cdot 100\ (\%)$$

în care: C_i şi C_f se referă la concentraţia iniţială şi finală a fierului în zeolit, exprimată în γ Fe/g.

Se constată că gradul de deferizare nu variază sensibil, în domeniul cercetat, cu concentraţia aminei. Influenţe favorabile se remarcă odată cu creşterea temperaturii şi a *p*H-ului. Cu toate acestea, trebuie subliniat faptul că utilizarea ciclohexilaminei conduce la realizarea unui grad de deferizare relativ scăzut, de 3,75%, comparativ cu dietilamina, care permite o deferizare, în aceleaşi condiţii, de 46,62% (tabelul 1). Aceasta se explică prin faptul că, spre deosebire de ciclohexilamină, dietilamina, avînd un diametru critic corespunzător accesului prin ferestrele cavităţii zeolitice, ajunge la poziţiile cationice ocupate prin schimb ionic de către ionii de fier, pe care îi eliberează din zeolit.

Aceste rezultate pledează pentru o localizare a fierului în zeolit cu precădere în poziţiile cationice.

Se poate aprecia că, prin extracţia fierului cu ciclohexilamină şi dietilamină, sub formă de soluţie apoasă cu concentraţia de 1%, se obţin produse zeolitice mult mai pure, cu posibilităţi de utilizare potenţială în domenii variate.

Concluzii

Cercetarea experimentală a posibilităţilor de fixare a fierului în site moleculare de tip NaA, în decursul cristalizării acestora, a argumentat ipoteza că fierul

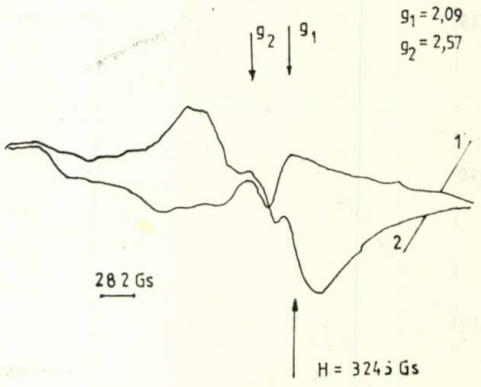


Fig. 5. Spectrul RES al unui produs zeolitic:
1 — spectrul cavităţii rezonante; *2* — spectrul produsului zeolitic cu 1145 γ Fe/g.

este încorporat în cea mai mare parte prin schimb ionic, fără ca să participe la alcătuirea structurii prin substituţie izomorfă a aluminiului.

A fost avansată ipoteza unui mecanism de fixare a fierului în decursul cristalizării.

Prin utilizarea unor complexanţi, s-a realizat o deferizare a produselor.

Bibliografie

1. SCHWUGER, M. J. şi SMOLKA, H. G., Colloid Polymer Sci., **254**, 1976, p. 1062.
2. SCHWUGER, M. J. şi SMOLKA, H. G., Colloid Polymer Sci., **256**, 1978, p. 1014.
3. WILLIAMS, L.E., MAYS, R. K. şi WAGNER, J.E., Brevet S.U.A. 4041135, 1977.
4. OHREN, T.H., şi KINGRY, G.W., Brevet S.U.A. 4019999, 1977.
5. HENKEL KGaA Brevet R. F. Germania 2412837, 1974.
6. KRUMMEL, H, K. şi GAULT, T. W., Brevet S.U.A. 3985669, 1974.
7. *** Eur. Chem. News, nr. 5, 1977, p. 35.
8. JDANOV, S. P., şi EGOROVA E. P., „Himia ţeolitov" Izd. Nauka, Leningrad, 1960.
9. *** Îndrumător pentru prepararea soluţiilor titrate" Ed. Tehnică, Bucureşti, 1967, p. 171.
10. WICHTERLOVA, B., KUBELKOVA, L., JIRU, P. şi KOLIBOVA, D., Collection **45**, 1980, p. 2143.
11. MORKE, W., VOGT, F. şi BREMER, H., Chem. **17**, nr. 5, 1977, p. 196.
12. BADRAN, A. H., DWYER, J., EVMERIDES, N. P. şi NANFORD, J.A., Inorg. Chim. Acta, **21**, nr. 1, 1977, p. 61.
13. CRUCEANU, M., MACOVEI, V. şi POPOVICI, E., „Analele Şt. Univ. Al. I. Cuza"—Iaşi, XV, fasc. 2, 1969, p. 175.
14. KERR, G. T., J. Phys. Chim. **70**, nr. 4, 1966, p. 1047.
15. NAKAMATO, K., Infrared Spectra of Inorganic and Coordination Compounds", Ed. John Wiley Sons, New York, 1963.
16. DEROUANE, E. C. şi colab. J. Catal. **33**, 1974, p. 169.
17. WICHTERLOVA, B., KUBELKOVA, L. şi colab. Collection Czech Chem. Commun. **45**, 1980, p. 2143.

Intrat în redacţie: 10.V.1983

DAMIAN AXENTE
MIHAI ABRUDEAN
AUREL BÂLDEA
VASILE BIDIAN

Producerea azotului prin adsorbție selectivă pe zeolit natural

C.Z.: 661.93

S-a studiat producerea azotului prin adsorbția selectivă a componentelor aerului (azot, oxigen) pe clinoptilolit din zăcămîntul Mîrșid — România. Capacitatea de adsorbție a oxigenului și azotului pe clinoptiloliți din România în formă naturală și modificată cu potasiu și producerea aerului îmbogățit în oxigen, prin adsorbție selectivă, au fost prezentate în două lucrări anterioare [1, 2]. S-au determinat parametrii de operare a unui generator cu două etaje de separare pentru producerea de azot cu un conținut de oxigen sub 1%. Capacitatea dinamică de producere a azotului pe clinoptilolit în formă potasică, K-Mîrșid, este de 1,53 N l/h·kg clinoptilolit din etajul doi de separare.

Production of molecular nitrogen by selective adsorption of air components (oxygen, nitrogen) on natural clinoptilolite from Mîrșid, Romania is studied. The adsorption capacities of oxygen and nitrogen on Romanian clinoptilolite in natural and potassium modified form, and a generator of oxygen enriched air, operative by selective adsorption, have been presented in two previous papers [1, 2]. The operation parameters of molecular nitrogen, (containing less than 1% oxygen) generator with separation stages are reported. The specific capacity measured in flow conditions for nitrogen production is 1.53 N l/h.kg (with respect to second stage clinoptilolite in potassium modified form, K-Mîrșid).

Было изучено получение азота селективной адсорбций составляющих воздуха (азот, кислород) на клиноптилолит залежи Мыршид, уезд Сэлаж, Румыния. Адсорбционная способность по отношению к кислороду и азоту румынских клиноптилолитов в натуральном и модифицированном калием виде и получение обогащенного кислородом воздуха селективной адсорбцией были представлены в двух предыдущих работах [1, 2]. Определялись рабочие параметры генератора с двумя ступенями разделения для получения азота, содержащего менее 1% кислорода. Динамическая производительность по азоту клиноптилолита калиевой модификации, К-Мыршид, равна 1,5нл/час. Кг клиноптилолита второй ступени разделения.

Utilizarea zeoliților naturali din România pentru producerea aerului îmbogățit în oxigen, prin adsorbția selectivă a oxigenului și azotului din aer, a fost studiată în două lucrări anterioare [1, 2].

În această lucrare, sînt prezentate rezultatele experimentale privind producerea azotului prin adsorbție selectivă pe zeoliți naturali și se descrie o instalație experimentală cu două etaje de separare pentru producerea azotului molecular cu un conținut sub 1% oxigen.

S-a utilizat clinoptilolit din zăcămîntul Mîrșid, România, în formă potasică, pentru care s-au obținut anterior cele mai bune rezultate [1, 2].

Dr. chim. DAMIAN AXENTE, dr. ing. MIHAI ABRUDEAN și dr. chim. AUREL BÂLDEA, Institutul de Tehnologie Izotopică și Moleculară, Cluj-Napoca.
Ing. VASILE BIDIAN, Institutul de Cercetări și Proiectări Miniere pentru Substanțe Nemetalifere — Cluj-Napoca.

Partea experimentală

Determinarea parametrilor de lucru s-a făcut pe o instalație experimentală prezentată schematic în figura *1*. Instalația este concepută să lucreze cu două etaje de separare: etajul I este format din turnul de adsorbție *1*, cu 20 kg clinoptilolit, K-Mîrșid [1], cu o granulație de 3—5 mm, avînd o lungime de 1000 mm și un diametru interior de 200 mm. Acest turn este prevăzut în interior cu patru rezistențe electrice de 1 kW fiecare, alimentate la 220 V, introduse în teci care traversează patul de zeolit. Turnul are în exterior o izolație termică cu azbest. Etajul II de separare este format din turnul de absorbție *2* cu 3 kg K-Mîrșid cu o granulație de 0,8—1,25 mm, avînd o lungime de 600 mm și un diametru interior de 90 mm. Acest turn este prevăzut cu o rezistență electrică exterioară de 0,75 kW și este izolat termic. Instalația este alimentată cu aer atmosferic de la sursa

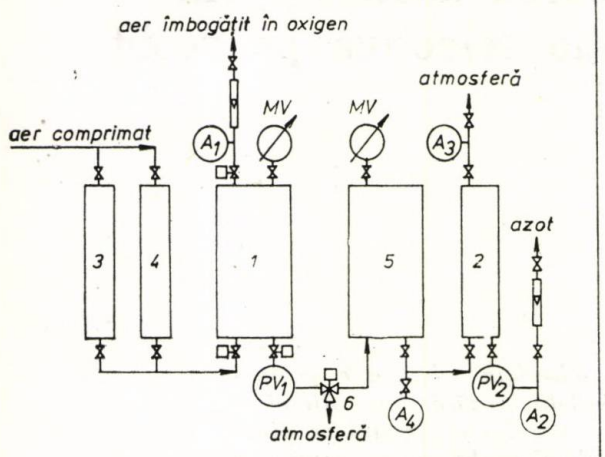


Fig. 1. Schema instalației experimentale cu două etaje de separare pentru producerea azotului prin adsorbție selectivă pe zeoliți naturali.

de aer comprimat, care este uscat și purificat în două turnuri (*3* și *4*, fig. 1), cu tuf vulcanic K-Mîrșid, descrise anterior [2].

Instalația este prevăzută cu două pompe de vid *PV1* și *PV2*, de 20 m³/h, respectiv 4 m³/h, necesare regenerării patului adsorbant, robineți electromagnetici pentru realizarea legăturilor dintre subansamblele etajului I în regim automat și cu robineți de vid pentru operarea etajului II, cu manovacuummetre și cu debitmetre poziționate ca în figura 1.

Instalația are un rezervor intermediar *5* și este prevăzută cu patru puncte pentru analiza gaz-cromatografică a gazului, în locurile indicate în schemă prin $A_1 - A_4$.

Zeolitul K-Mîrșid, calcinat la 400°C, a fost introdus în turnurile *1* și *2* și activat apoi prin încălzire în vid la 500°C.

Modul de funcționare a instalației experimentale este următorul: aerul de la rețeaua de aer comprimat, purificat și uscat în turnul *3*, este admis în turnul de adsorbție *1*, în prealabil vidat. Are loc presurizarea acestuia pînă la $1{,}2 \cdot 10^5$ N/m² și apoi începe debitarea aerului îmbogățit în oxigen. După perioada de producere a aerului îmbogățit în oxigen, are loc regenerarea turnului *1* prin vidare. Prima parte din gazul absorbit din turnul *1* este evacuată în atmosferă, cu ajutorul robinetului electromagnetic cu trei căi *6*, iar restul este introdus în rezervorul intermediar *5*.

Etajul II de separare este alimentat cu gaz îmbogățit în azot din rezervorul *5*, după ce în prealabil a fost vidat cu pompa *PV2*. Urmează o fază de eliminare în atmosferă a amestecului gazos mai bogat în oxigen decît cel de alimentare.

Regenerarea etajului II (turn *2*) se realizează prin vidarea cu pompa *PV2*, gazul desorbit avînd o concentrație ridicată de azot, fiind produsul acestui etaj de separare.

Rezultate și discuții

În tabelul 1 este prezentată variația concentrației și a cantității de gaz de alimentare a etajului II în funcție de timpul de evacuare în atmosferă a primei părți din gazul desorbit din etajul I. Aceste date au fost obținute în condițiile în care etajul I produce 500 l/h aer îmbogățit în oxigen, la o concentrație medie de 35% oxigen. Odată cu creșterea cantității de gaz eliminat în atmosferă, din cel desorbit din etajul I, concentrația oxigenului în gazul de alimentare a etajului II și cantitatea de gaz scad.

Avîndu-se în vedere faptul că timpul necesar presurizării etajului II este de 3 min. și timpul de debitare a gazului îmbogățit în oxigen din etajul II este de 9 min., în total 12 min, în tabelul 2 este prezentată cantitatea de gaz de alimentare a etajului II pentru 12 min. Luîndu-se în considerare valorile concentrației în oxigen a gazului de alimentare a etajului II (tabelul 2), pentru determinarea modului de funcționare a etajului II s-a ales varianta de alimentare cu un gaz, care are o concentrație de 5,8% oxigen.

Tabelul 1

Debit aer îmbogățit în oxigen produs de etajul I, l/h	Concentrație medie de aer îmbogățit în oxigen produs de etajul I, %	Timp de evacuare în atmosferă a gazului desorbit din etajul I, min	Concentrație medie de gaz de alimentare a etajului II (rezervor 5) % O	Cantitate de gaz evacuat în atmosferă la desorbție din etajul I, l	Cantitate de gaz* de alimentare a etajului II (rezervor 5) în 12 min, l
500	35	1,00	9,75	53	122
500	35	1,75	8,30	72	105
500	35	2,50	6,80	88	91
500	35	3,00	5,80	98	83

* Timpul de alimentare a etajului II a fost de 12 min. Debitele orare au fost calculate folosind timpii de evacuare prezentați în tabel.

Tabelul 2

Debit gaz îmbogățit în oxigen produs de etajul II, l/h	Concentrație medie de gaz îmbogățit în oxigen produs de etajul II, % O	Cantitate de azot produs de etajul II, timp de 8 min, l	Concentrație medie de oxigen în azotul produs de etajul II, % O	Cantitate de gaz evacuat în atmosferă la desorbție din etajul II, (timp de 2 min), l	Concentrație medie de gaz evacuat în atmosferă la desorbție din etajul II, % O
100	20,3	2,46	1,00	15	5,6
150	17,8	2,46	0,91	15	4,1

Tabelul 3

Timpul scurs de la începerea desorbției din etajul II, min	Cantitate de gaz desorbit din etajul II, l	Concentrație medie de gaz desorbit din etajul II, % O
1	10,00	6,45
2	5,00	1,82
3	1,61	—
4	0,76	0,97
5	0,46	—
6	0,25	0,74
7	0,18	—
8	0,13	0,66
10	0,08	—

Pentru producerea azotului cu un conținut de oxigen sub 1%, sînt necesare două etaje de separare (tabelul 6): etajul I este alimentat cu aer atmosferic și produce aer îmbogățit în oxigen, iar etajul II este alimentat cu o parte din gazul desorbit de pe etajul I, care are un conținut de oxigen cuprins între 5,80 și 9,75% (tabelul 1).

Spre deosebire de mordenitul din zăcămîntul Itado, Japonia [3], selectivitatea clinoptilolitului K-Mîrșid pentru adsorbția azotului și oxigenului este insuficientă pentru a putea realiza separarea completă a celor două componente ale aerului într-un singur etaj de separare.

Tabelul 4

Debit gaz îmbogățit în oxigen produs de etajul II, l/h	Concentrație medie de gaz îmbogățit în oxigen produs de etajul II, % O	Cantitate de azot produs de etajul II timp de 22 min, l	Concentrația medie a oxigenului în azotul produs de etajul II, % O	Timp de evacuare în atmosferă a gazului desorbit din etajul II, min	Cantitate de gaz evacuat în atmosferă la desorbție din etajul II, l	Concentrația medie a gazului evacuat în atmosferă la desorbție din etajul II, % O
500	14,60	77,8	1,69	5	126,0	4,60
500	14,15	66,6	1,59	6	136,0	4,53
500	16,70	47,1	0,82	8	150,7	4,40
500	17,65	28,7	0,55	13	174,6	4,90

În tabelul 2 este prezentată variația concentrației și cantității de azot produs de etajul II (turnul *2* în funcție de cantitatea de gaz eliminată în atmosferă, sub formă de gaz îmbogățit în oxigen, din turnul *2*).

Se prezintă, de asemenea, cantitatea și concentrația gazului evacuat în atmosferă în primele 2 min de la începerea desorbției din turnul *2*. La eliminarea în atmosferă a unei cantități de gaz cu un debit de 150 l/h, concentrația oxigenului în azotul produs de etajul II scade la 0,91%.

În tabelul 3 este prezentată variația cantității de azot produs de etajul II și a concentrației oxigenului în acesta, în funcție de timpul scurs de la începerea desorbției turnului *2*. În ultimele 8 min. ale desorbției se produce azot (2,46 l) cu o concentrație medie de 0,91% oxigen (tabelul 2).

Verificarea datelor experimentale obținute pe etajul II, turnul *2*, cu o capacitate de 3 kg zeolit, s-a făcut utilizînd ca etaj II un turn de adsorbție cu o capacitate de 20 kg K-Mîrșid. Acesta a fost alimentat cu un amestec de azot-oxigen cu 8% oxigen. În tabelul 4 este prezentată variația cantității de azot și a concentrației oxigenului în azotul produs de etajul II (20 kg), timp de 22 min, în funcție de timpul de eliminare în atmosferă a primei părți din gazul desorbit de pe acest etaj.

Tabelul 5 prezintă cantitatea și concentrația medie în oxigen a gazului desorbit de pe etajul II (20 kg), în funcție de timpul scurs de la începerea desorbției de pe acest etaj de separare.

S-a determinat, de asemenea, variația cantității de azot și a concentrației în oxigen pentru gazul desorbit de pe etajul I de separare (turn I, 20 kg K-Mîrșid), în funcție de timpul scurs de la începutul desorbției (tabelul 6), în cazul alimentării acestui etaj cu aer atmosferic.

Concentrația medie a oxigenului în gazul eliminat în atmosferă la desorbția etajului II fiind sub concentrația gazului de alimentare a acestui etaj, este recomandabil ca acest gaz să fie reintrodus în rezervorul *5* (fig. 1), pentru a fi reciclat în etajul II de separare. Se mărește astfel gradul de extracție a azotului molecular din materialul de alimentare a instalației.

Capacitatea de producere a azotului molecular cu o concentrație de 0,91% oxigen este de 2,46 l/8 min, respectiv 18,45 l/h, în cazul în care etajul II ar produce continuu azot molecular, dispunînd de patru turnuri de adsorbție, care lucrează în paralel, a cîte 3 kg zeolit fiecare. Capacitatea specifică de producere a

Tabelul 5

Timpul scurs de la începerea desorbției din etajul II, min	Cantitate de gaz desorbit din etajul II, l	Concentrație medie de gaz desorbit din etajul II, % O
1	52,50	4,75
3	19,60	4,75
5	12,50	3,35
7	8,10	2,49
9	6,25	1,88
11	4,50	1,43
13	3,50	1,43
15	2,83	1,26
17	1,83	0,94
19	1,67	0,82
21	1,41	0,69
23	1,16	0,60
25	1,08	0,55
27	0,88	0,52
29	0,80	0,38
31	0,75	0,40

Tabelul 6

Timp scurs de la începerea desorbției din etajul I, min	Cantitate de gaz desorbit din etajul I, l	Concentrație medie de gaz desorbit din etajul I, % O
1	52,50	20,41
2	22,80	16,67
4	15,70	13,45
6	10,10	11,04
8	6,41	8,81
10	5,33	7,25
12	4,16	6,15
14	3,16	5,94
16	2,50	3,81
19	1,67	3,77
21	1,30	3,12
23	1,08	2,77
25	0,91	2,46
27	0,83	2,17
29	0,76	1,96

azotului molecular cu un conținut de 0,91% oxigen este $Q = 18,45/12 = 1,53$ l/h kg clinoptilolit K-Mîrșid, din etajul II.

Concluzii

Prin metoda adsorbției selective a componentelor aerului (azot, oxigen) pe clinoptilolit tratat cu clorură de potasiu K-Mîrșid [1, 2], se poate produce azot molecular cu o concentrație sub 1% oxigen, pe o instalație cu două etaje de separare, alimentată cu aer atmosferic. Etajul I al acestei instalații produce, de asemenea, aer îmbogățit în oxigen, cu o concentrație de circa 35% oxigen.

O astfel de instalație, prevăzută de exemplu cu cîte patru turnuri de adsorbție în etajul I și II, funcționează în regim automat și produce continuu atît aer îmbogățit în oxigen, cît și azot molecular cu un conținut sub 1% oxigen. Instalația lucrează la presiuni cuprinse între 10 torr și $1,2 \cdot 10^5$ N/m^2, la temperatura ambiantă. Spre deosebire de producerea oxigenului tehnic și a azotului prin distilarea fracționată a aerului lichid, metoda descrisă nu utilizează temperaturi criogenice și presiuni ridicate.

Domeniile de utilizare a unei instalații pentru producerea aerului îmbogățit în oxigen și a azotului molecular prin adsorbție selectivă pe zeolit natural sînt: în metalurgie (elaborarea fontei, a oțelului, a metalelor și a aliajelor neferoase), la gazeificarea cărbunilor, la epurarea apelor uzate, în piscicultură, în medicină, la obținerea atmosferei controlate (inerte), pentru tratamente termice, la elaborarea oțelului în vid, la spălarea recipienților cu gaze explozive în industria chimică etc.

Bibliografie

1. AXENTE, D., BÂLDEA, A., ABRUDEAN, M., ROMAN, I. și BIDIAN, V. Rev. Chim. (București) **31**, nr. 10, 1980, p. 972.
2. BÂLDEA, A, AXENTE, D., ABRUDEAN, M., BIDIAN, V. Rev. Chim. (București), **34**, nr. 10, 1983, p. 883.
3. HIDEO MINATO și TAKAAKI TAMURA, „Natural Zeolites Occurence, Properties, Use. Pergamon Press, London, 1978, p. 509.

Intrat în redacție: 11.VIII.1984

recenzii

E. UPOR, M. MOHAI și G. NOVÁK: Photometric Methods in Inorganic Trace Analysis, **Metode fotometrice în analiza anorganică de urme**, Akadémiai Kiadó, Budapesta — Elsevier Science Publishers B. V. Amsterdam, 1985, 404 pag.

Metodele fotometrice fac parte dintre tehnicile analitice de bază utilizate în laboratoarele de cercetare și industrie în scopul identificării și măsurării unei game largi de compuși. Volumul de față, al 20-lea din cuprinzătoarea serie ce are ca obiectiv chimia analitică, abordează posibilitățile de utilizare a spectrofotometriei în analiza anorganică de urme, fiind deci o continuare a volumului al 19-lea, în care s-au prezentat aspectele teoretice și practice ale spectrometriei.

Cartea este rezultatul a 20 de ani de cercetare pe care autorii au desfășurat-o în acest domeniu. Deoarece activitatea lor este legată direct de analiza rocilor și minereurilor, majoritatea metodelor descrise în detaliu pentru determinarea individuală a elementelor se referă la acest domeniu. De subliniat însă și prezența unor exemple din alte domenii de importanță în practica analitică, cum ar fi metalurgia, protecția mediului, analiza unor materiale biologice, precum și determinări de urme în analiza substanțelor de înaltă puritate.

Structurată pe patru capitole, prima parte a cărții cuprinde o trecere în revistă a etapelor principale proprii metodelor fotometrice, insistîndu-se asupra următoarelor probleme:

— locul ocupat de metodele fotometrice în analiza de urme, precum și posibilitatea obținerii unor noi reactivi în acest domeniu în capitolul 1;

— alegerea reactivului, elaborarea metodelor fotometrice, prezentarea efectelor cu caracter perturbator și a posibilităților lor de eliminare în capitolul al 2-lea;

— capitolul al 3-lea al volumului abordează problema separării interferențelor, făcîndu-se și o estimare a posibilităților de concentrare a probei. Se prezintă în acest sens tehnici de precipitare, procedee cromatografice, metode de distilare și electrochimice; ultimul subcapitol face o prezentare comparativă a tehnicilor enumerate;

— prepararea probelor pentru analiză, începînd cu recoltarea și continuînd cu pretratarea acestora, insistîndu-se asupra unor aspecte specifice ale unor probe de roci și minereuri, în capitolul al 4-lea;

— capitolul al 5-lea al primei părți face o trecere în revistă a celor mai importanți factori ce influențează acuratețea determinărilor insistîndu-se asupra surselor de erori.

Cea de-a doua parte a volumului tratează în detaliu determinarea individuală a elementelor. Majoritatea metodelor prezentate au fost elaborate chiar de către autori, altele reprezentînd variante modificate sau verificate ale celor deja existente. Sînt redate procedeele analitice pentru 44 de elemente, în majoritatea cazurilor discutîndu-se și aspectele teoretice de bază.

Ultima parte a volumului prezintă, sub forma unei anexe, formulele chimice ale celor mai importanți reactivi, elementele ce pot fi determinate prin intermediul acestora și trimiterile bibliografice corespunzătoare.

Cartea prezintă un material suficient de detaliat, înlesnind astfel utilizarea sa directă nu numai de către chimiștii analiști, dar și de acele persoane pentru care metodele analitice sînt cu totul incidentale muncii lor. De subliniat că acolo unde nu s-au putut prezenta în detaliu metodele de analiză, se fac trimiterile necesare la literatura de specialitate.

Pe baza conținutului acestui volum, se poate afirma că chimiștii analiști anorganicieni din unitățile de cercetare cît și din industrie, precum și studenții beneficiază prin această carte de un ghid practic deosebit de util. Aceeași utilitate o vor constata probabil și cercetătorii care urmăresc introducerea unor noi procedee analitice sau modificarea celor deja existente.

D. VÎRTOSU

CONSTANTIN CALISTRU
STELIAN PETRESCU

Studiul procesului de obținere a sulfatului de potasiu prin intermediul calușitei

C.Z.: 661.832.532

Se prezintă cercetarea cineticii procesului de obținere a sulfatului de potasiu prin intermediul calușitei ($K_2SO_4 \cdot CaSO_4 \cdot H_2O$). Rezultatele acestei cercetări duc la stabilirea unei noi tehnologii de fabricare a sulfatului de potasiu.

The paper presents some researches on the kinetics of the potassium sulphate manufacturing from syngenite ($K_2SO_4 \cdot CaSO_4 \cdot H_2O$). The experimental results made possible the development of a new technology for the potassium sulphate fabrication.

Излагается исследование кинетики процесса получения сульфата калия через калюшит ($K_2SO_4 \cdot CaSO_4 \cdot H_2O$). Результаты этого исследования приводят к возможности разрабстки технологии производства сульфата калия.

Obținerea sulfatului de potasiu prin intermediul calușitei este prezentată în literatură ca fiind una din metodele cele mai eficiente [5, 6].

Etapa cea mai importantă a acestei metode o constituie obținerea calușitei pentru care literatura de specialitate prezintă o serie de procedee de fabricare ce utilizează ca materie primă schonit, cainit, glaserit și sulfat de calciu ($CaSO_4 \cdot 2H_2O$) [2–5].

În această lucrare se studiază procesul de obținere a calușitei din soluții reziduale de sulfat de amoniu, de la fabricarea caprolactamei, clorură de potasiu și fosfoghips, produs secundar rezultat în industria acidului fosforic. Rezultatele acestei cercetări evidențiază posibilitatea stabilirii unei tehnologii de fabricare a sulfatului de potasiu.

Cercetarea procesului de obținere a calușitei

1. *Structura procesului*

Procesul de obținere [1] a calușitei ce utilizează ca materii prime soluții de sulfat de amoniu, clorură de potasiu și fosfoghips se desfășoară în două etape:

– în prima etapă, ca proces tip dizolvare-reacție;

– în etapa a doua, ca proces tip dizolvare-reacție-formare și creștere de germeni.

Ecuația caracteristică a primei etape:

$$[(NH_4)_2SO_4 + H_2O + A_1'']_e + [KCl + A_2'']_s \longrightarrow$$
$$\longrightarrow [(NH_4)_2SO_4 + KCl + K_2SO_4 + NH_4Cl + H_2O + A_1'' + A_2'']_e \quad (1)$$

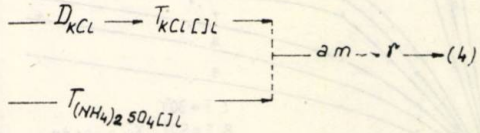
Au loc procesele elementare de transformare:

$$KCl_{[\,]s} \longrightarrow KCl_{[\,]e} \quad (2)$$

$$2KCl + (NH_4)_2SO_4 \rightleftarrows K_2SO_4 + 2NH_4Cl \quad (3)$$

Prof. ing. CONSTANTIN CALISTRU și ing. STELIAN PETRESCU, Institutul Politehnic – Iași. Facultatea de Tehnologie Chimică.

Structura procesului în această etapă este:



(4)

Pentru etapa a doua, ecuația caracteristică este:

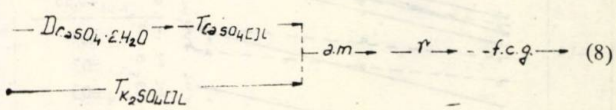
$$[(NH_4)_2SO_4 + KCl + K_2SO_4 + NH_4Cl + H_2O + A_1'' + A_2'']_e +$$
$$+ [CaSO_4 \cdot 2H_2O + A_3'']_s \longrightarrow \{[K_2SO_4 \cdot CaSO_4 \cdot H_2O]_s +$$
$$+ A_3'']_s\} + [NH_4Cl + KCl + K_2SO_4 + (NH_4)_2SO_4 + H_2O +$$
$$+ A_1'' + A_2'']_e \quad (5)$$

Procesele elementare de transformare care au loc sînt:

$$CaSO_4 \cdot 2H_2O_{[\,]s} \longrightarrow CaSO_{4[\,]e} + 2H_2O_{[\,]e} \quad (6)$$

$$CaSO_4 + K_2SO_4 + H_2O \longrightarrow K_2SO_4 \cdot CaSO_4 \cdot H_2O \quad (7)$$

Structura procesului în etapa a doua este:



(8)

În continuare se cercetează experimental influența temperaturii și a compoziției inițiale a sistemului asupra vitezei globale a procesului, corespunzînd celei de-a doua etape.

2. *Instalația experimentală. Condiții de lucru. Rezultate obținute și interpretarea acestora*

Pentru studierea influenței factorilor cinetici asupra vitezei procesului, pentru etapa a doua a procesului

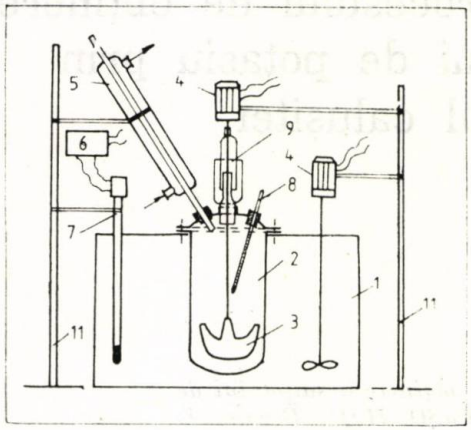


Fig. 1. Schiţa instalaţiei de laborator:
1 — termostat; *2* — reactor; *3* — agitator ancoră; *4* — electromotor; *5* — refrigerent; *6* — releu; *7* — termometru de contact; *8* — termometru; *9* — închidere hidraulică; *10* — agitator elice; *11* — suport.

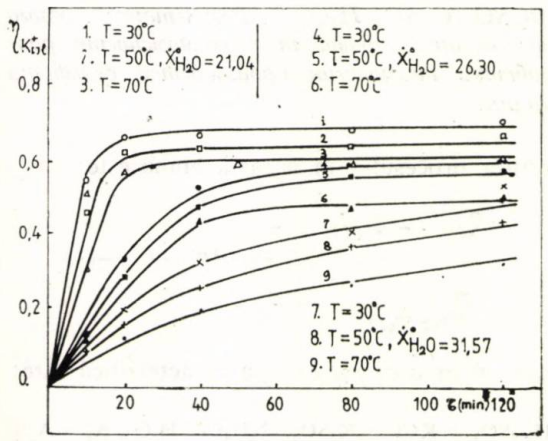


Fig. 2. Dependenţa $\eta_{K^+_{[\,]e}} - \tau$ pentru $X^0_{K^+_{[\,]e}} = 0{,}2$ şi diferite valori ale mărimilor T şi $\dot{X}^0_{H_2O}$.

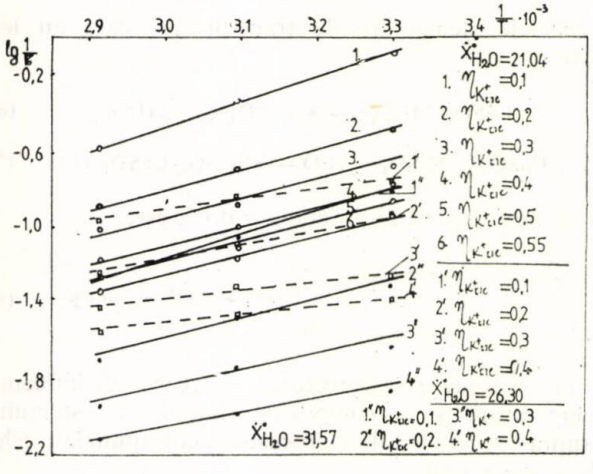


Fig. 3. Dependenţa $\lg\frac{1}{\tau} - \frac{1}{T}$ pentru $X^0_{K^+_{[\,]e}} = 0{,}2$ şi diferite valori ale lui $\dot{X}^0_{H_2O}$ şi $\eta_{K^+_{[\,]e}}$.

de obţinere a caluşitei s-a lucrat într-o primă etapă pe o instalaţie de laborator (fig. 1), apoi cercetările au continuat pe instalaţia pilot din atelierul de producţie al Facultăţii de Tehnologie Chimică, a Institutului Politehnic-Iaşi.

În laborator, s-a lucrat cu sulfat de amoniu, clorură de potasiu şi $CaSO_4 \cdot 2H_2O$ de puritate p.a., diametrul particulelor de $CaSO_4 \cdot 2H_2O$, $d_p < 0{,}045$ mm, turaţia agitatorului $n = 400$ rot./min., $X^0_{K^+_{[\,]}} = 0{,}2$, mărimi care s-au menţinut constante.

S-au variat $\dot{X}^0_{H_2O}$ şi T, pentru care s-au luat valorile:

$$\dot{X}^0_{H_2O} = 21{,}04;\ 26{,}30;\ 31{,}57.$$

$$T = 30°C;\ 50°C;\ 70°C.$$

Drept măsură a evoluţiei procesului, s-a luat gradul de transformare a potasiului, care se poate determina prin intermediul relaţiei:

$$\eta_{K^+_{[\,]e}} = 1 - 0{,}9103 \cdot \frac{\overline{X}_{K^+_{[\,]e}}}{\overline{X}_{Cl^-_{[\,]e}}}$$

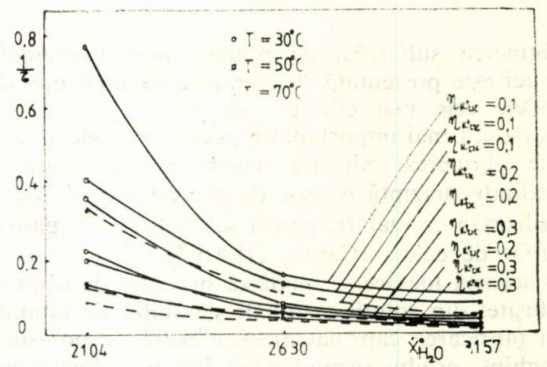


Fig. 4. Variaţia $\frac{1}{\tau} - \dot{X}^0_{H_2O}$ pentru $\dot{X}^0_{K^+_{[\,]e}} = 0{,}2$ şi diferite valori ale lui T şi $\eta_{K^+_{[\,]e}}$.

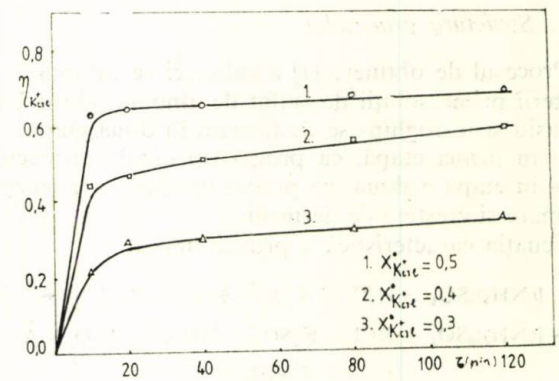


Fig. 5. Dependenţa $\eta_{K^+_{[\,]e}} - \tau$ pentru $T = 30°C$ $\dot{X}^0_{H_2O} = 21{,}04$ şi diferite valori pentru $X^0_{K^+_{[\,]e}}$, $m^0_{CaSO_4 \cdot 2H_2O} = m_{CaSO_4 \cdot 2H_2O}$ stoichiometric.

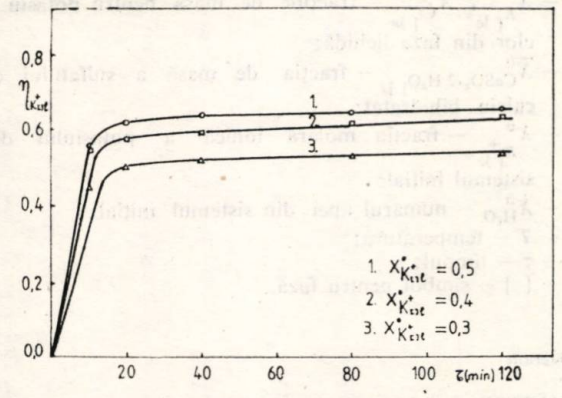


Fig. 6. Dependența $\eta_{K^+_{[\ ]e}} - \tau$ pentru $T = 30°C$ $\dot{X}^0_{H_2O} = 21,04$ și diferite valori pentru $\dot{X}^0_{K^+_{[\ ]e}}$, $m^0_{CaSO_4 \cdot 2H_2O} = 0,8 \cdot m_{CaSO_4 \cdot 2H_2O}$ stoichiometric.

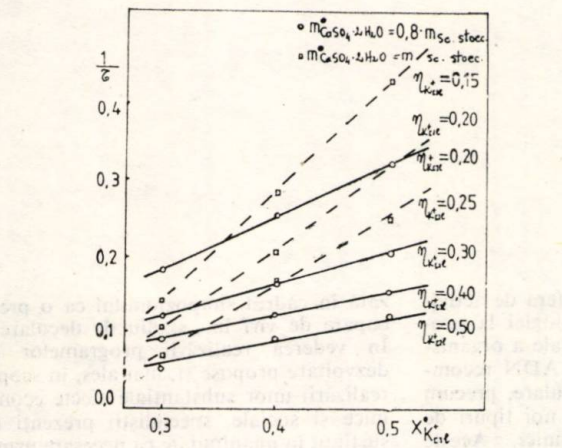


Fig. 7. Variația $\frac{1}{\tau} - X^0_{K^+_{[\ ]e}}$ pentru $T = 30°C$, $\dot{X}^0_{H_2O} = 21,04$ și diferite valori pentru $\eta_{K^+_{[\ ]e}}$.

Rezultatele obținute în laborator au fost prelucrate sub forma curbelor cinetice $\eta_{K^+_{[\ ]e}} - \tau$ și sînt prezentate în figura 2.

Pentru a stabili influența temperaturii și a lui $\dot{X}^0_{H_2O}$ asupra vitezei globale a procesului, s-a aplicat metoda secțiunilor orizontale. S-au reprezentat grafic dependențele lg $1/\tau - 1/T$ (fig. 3) și $1/\tau - \dot{X}^0_{H_2O}$ (fig. 4).

Din aceste diagrame se constată că, viteza globală a procesului crește cu scăderea temperaturii la $\dot{X}^0_{H_2O}$ și $\eta_{K^+_{[\ ]e}} =$ constant și scade cu creșterea numărului apei $\dot{X}^0_{H_2O}$ la $T =$ constant și $\eta_{K^+_{[\ ]e}} =$ constant.

Plecînd de la rezultatele obținute pe instalația de laborator, s-au continuat cercetările pe o instalație pilot din atelierul de producție al Facultății de Tehnologie Chimică, a Institutului Politehnic-Iași, utilizînd sulfat de amoniu tehnic, clorură de potasiu p.a. și fosfoghips $\overline{X}^0_{CaSO_4 \cdot 2H_2O} = 0,94$ și menținîndu-se constante temperatura ($T = 30°C$) și $\dot{X}^0_{H_2O} = 21,04$, $d_p < 0,16$. S-a cercetat influența lui $X^0_{K^+_{[\ ]e}}$ și a cantității de $CaSO_4$ față de cantitatea stoichiometrică necesară.

Pentru $X^0_{K^+_{[\ ]e}}$ s-au luat valorile 0,3; 0,4; 0,5 iar pentru cantitatea de $CaSO_4 \cdot 2H_2O$, cantitatea stoichiometrică și 0,8 din cantitatea stoichiometrică.

Rezultatele obținute au fost prelucrate sub forma curbelor cinetice $\eta_{K^+_{[\ ]e}} - \tau$ (fig. 5 și 6). Pentru a stabili influența lui $X^0_{K^+_{[\ ]e}}$ asupra vitezei globale a procesului, s-a aplicat metoda secțiunilor orizontale.

Reprezentînd grafic $1/\tau - f\left(\dot{X}^0_{K^+_{[\ ]e}}\right)$ se poate constata că viteza globală a procesului crește cu creșterea lui $X^0_{K^+_{[\ ]e}}$ pentru $\eta_{K^+_{[\ ]e}} =$ constant și $m^0_{CaSO_4 \cdot 2H_2O} =$ $=$ constant (fig. 7).

Variante tehnologice de obținere a sulfatului de potasiu

Pentru obținerea sulfatului de potasiu este necesară descompunerea caluşitei, proces care se realizează în prezența apei, la temperatura de circa 100°C [3, 4, 6]. În continuare, se separă prin filtrare sulfatul de calciu bihidratat, rezultat în urma descompunerii, care se recirculă în proces. Soluția de sulfat de potasiu se supune evaporării pentru cristalizarea K_2SO_4, care apoi se separă prin filtrare sau centrifugare.

Soluția mumă rezultată la separarea caluşitei conține clorură de amoniu, sulfat de amoniu și, în cantități mici, clorură de potasiu și sulfat de potasiu. Ca urmare, această soluție poate fi prelucrată pentru obținerea unui îngrășămînt complex sau pentru obținerea clorurii de amoniu.

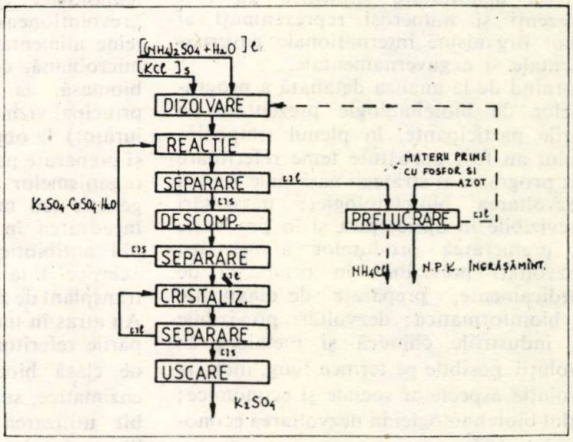


Fig. 8. Schema tehnologică pentru obținerea sulfatului de potasiu.

În figura 8, se prezintă schema tehnologică de obținere a sulfatului de potasiu în două variante.

Concluzii

În cadrul acestei lucrări s-a studiat influența temperaturii și a compoziției inițiale a sistemului asupra vitezei globale a procesului de obținere a caluşitei.

S-au stabilit în acest mod parametrii de lucru ai instalației. De asemenea, s-au elaborat două variante tehnologice de obținere a sulfatului de potasiu.

Notații și indici

- D, a m, r, f c g, T — procese elementare de dizolvare, amestecare moleculară, reacție, formare și creștere de germeni, transfer.
- $\eta_{K^+_{[\ ]e}}$ — gradul de transformare al potasiului;
- $\overline{X}_{K^+_{[\ ]e}}$, $\overline{X}_{Cl^-_{[\ ]e}}$ — fracțiile de masă pentru potasiu și clor din faza lichidă;
- $\overline{X}^0_{CaSO_4 \cdot 2\,H_2O_{[\ ]s}}$ — fracția de masă a sulfatului de calciu bihidratat;
- $X^0_{K^+_{[\ ]e}}$ — fracția molară ionică a potasiului din sistemul inițial;
- $\dot{X}^0_{H_2O}$ — numărul apei din sistemul inițial;
- T — temperatura;
- τ — timpul;
- [ ] — simbol pentru fază.

Bibliografie

1. CALISTRU, C. și LEONTE, C., „Tehnologia substanțelor anorganice", Ed. Didactică și Pedagogică, București, 1972.
2. *** Brevet U.R.S.S., nr. 154245, 1963.
3. *** Brevet R. P. Polonă, nr. 184298, 1975.
4. *** Brevet U.R.S.S., nr. 133868, 1960.
5. ALEKSANDROV, G. P., I.P.H. XXXIV, nr. 2, 1961, p. 237.
6. IOVI, A. „Tehnologia îngrășămintelor minerale", Ed. Didactică și Pedagogică, București, 1977.

Intrat în redacție: 1.VIII.1983

cronică

În perioada 3—7 iunie 1985 au avut loc la Szeged, Republica Populară Ungară, lucrările Simpozionului Comisiei Economice Europene a Organizației Națiunilor Unite cu privire la importanța biotehnologiei pentru dezvoltarea economică.

Organizat sub auspiciile Comisiei Economice Europene a Organizației Națiunilor Unite, simpozionul de la Szeged a reunit cadre universitare, cercetători, specialiști din producție, precum și reprezentanți ai unor ministere și organe centrale de coordonare a activității de cercetare științifică și dezvoltare tehnologică din 26 de țări. La această prestigioasă manifestare științifică au fost prezenți și numeroși reprezentanți ai unor organisme internaționale guvernamentale și neguvernamentale.

Pornind de la analiza detaliată a programelor de biotehnologie prezentate de țările participante, în plenul simpozionului au fost dezbătute teme referitoare la: programe și strategii naționale pentru dezvoltarea biotehnologiei; dezvoltări previzibile în agricultură și în producție și prelucrarea produselor alimentare; dezvoltări previzibile în producția de medicamente, preparate de diagnostic și bioinformatică; dezvoltări previzibile în industriile chimică și metalurgică; evoluții posibile pe termen lung, inclusiv evoluția aspectelor sociale și economice; rolul biotehnologiei în dezvoltarea economică viitoare.

Oamenii de știință prezenți la simpozionul Comisiei Economice Europene a Organizației Națiunilor Unite au subliniat faptul că în lume există o tendință generală de a se delimita sfera de activitate în domeniul biotehnologiei la problemele exploatării industriale a organismelor create prin tehnica ADN recombinant sau prin tehnici celulare, precum și la cele ale realizării de noi tipuri de plante prin aceleași tehnici. Aceste aspecte sînt grupate, în general, sub denumirea de „noile biotehnologii". Totodată, din noțiunea mai veche de „microbiologie industrială" au fost reținute, pentru definirea modernă a termenului de biotehnologie, aspectele care se referă la realizarea de preparate enzimatice și la aplicarea lor în diferite procese tehnologice (pe care, în acest fel, le „revoluționează"), la realizarea de proteine alimentare și furajere din biomasă microbiană, de purtători de energie din biomasă, la reciclarea deșeurilor (în principal vizînd protecția mediului înconjurător), la obținerea de noi medicamente și preparate pentru diagnostic cu ajutorul organismelor sau celulelor manipulate genetic (cu mențiunea că nu este clară încadrarea în această categorie a unor noi antibiotice obținute prin procedee „clasice"), la care se adaugă tehnicile de transplant de zigoți și embrioni la animale. Au atras în mod deosebit atenția preocupările referitoare la realizarea enzimelor de clasă biochimică și a preparatelor enzimatice, subliniindu-se în mod deosebit utilizarea industrială a enzimelor libere sau imobilizate, factor decisiv în reducerea consumurilor energetice și în protecția mediului înconjurător.

Denumită „sfidare tehnică a viitorului", biotehnologia modernă a fost caracterizată în cadrul simpozionului ca o preocupare de vîrf în „stadiu de decolare". În vederea realizării programelor de dezvoltare propuse și, mai ales, în scopul realizării unor substanțiale efecte economice și sociale, specialiștii prezenți au susținut în unanimitate ca necesare următoarele direcții, care se cer aplicate fără întîrziere:

— aprofundarea cercetării fundamentale, mai ales în domeniul biologiei moleculare, microbiologiei, geneticii, biofizicii, biochimiei și al ingineriei biochimice;

— dezvoltarea cercetărilor pentru realizarea de tehnologii, aparatură și utilaje de cultivare în masă, mai ales pentru microorganisme obținute prin tehnici de inginerie genetică;

— intensificarea cooperării internaționale, mai ales în beneficiul țărilor în curs de dezvoltare.

Centralizînd tendințele dezvoltării biotehnologiei în funcție de interesele specifice ale fiecărei țări, Simpozionul de la Szeged, beneficiind de o organizare excepțională, a reprezentat prima confruntare europeană importantă în domeniul biotehnologiei. Cu acest prilej a fost stabilit obiectul concret al biotehnologiei și au fost delimitate preocupări'e prezente și viitoare, preocupări înscrise, de altfel, în cadrul Programului Național de Biotehnologie al țării noastre, program inițiat de către Consiliul Național pentru Știință și Tehnologie.

R. GIURCĂ

IOAN N. TODEA
RADU Z. TUDOSE

Fluidizarea continuă cu contact diferențial

I. Timpul mediu de staționare a fazei solide

C.Z.: 66.096.5

Cercetările experimentale s-au efectuat pe un utilaj prevăzut în interior cu o suprafață elicoidală perforată, străbătută de agentul de fluidizare, pe care se deplasează faza solidă în sens descendent. Circulația fazelor este în contracurent. Prin tehnica impuls—răspuns s-a determinat distribuția timpilor de staționare a fazei solide în interior și la ieșirea din utilaj. S-a studiat influența planului de curgere a fazei solide și a granulației materialului solid asupra distribuției timpului de staționare.

The experiments were carried out on an equipment provided with a perforated helical surface, crossed by the fluidizing agent on which the solid phase moves downwards. Phases move in backward flow. By the impulse-response technique, the distribution of the solid phase residence time was determined both inside and at the outlet of the equipment. The influence of the solid phase flowing slope and of the solid substance granulation on the distribution of the residence time was studied.

Опытные рабсты проводились на оборудовании, имеющем внутри перфорированную спиралеобразную поверхность, проникнутую агентом флюидизации, на которой перемещается твердая фаза в нисходящее направление. Фазы двигаются в прстивстоке. Используя метод импульс-ствет было определено распределение времени стационирования твердой фазы внутри и на выходе из оборудования. Было изучено влияние плоскости течения твердой фазы и грануляции твердого материала на распределение времени стационирования.

Măsurarea și analiza distribuției timpului de staționare a devenit un instrument important în studiul diverselor procese.

Prima încercare sistematică, pînă la a dezvolta o teorie a distribuției timpului de staționare, pentru cazul unui număr de recipiente inserate cu amestecare ideală, se pare că a fost făcută de M a c M u l l i n și W e b e r [1].

Concepțiile existente în prezent privind evaluarea și reprezentarea distribuțiilor timpilor de staționare au fost rezumate de către G i l l i l a n d și M a s o n [2] și de D a n k w e r t s [1], care au introdus, de asemenea, cîteva mărimi cantitative referitoare la diferitele aspecte ale sistemelor de curgere.

Cunoașterea timpului mediu de staționare a unei particule într-un utilaj este deosebit de utilă în realizarea unui anumit proces [3—15].

În această lucrare se prezintă un studiu al timpului mediu de staționare a fazei solide într-un utilaj de fluidizare cu contact diferențial. Metoda de determinare s-a bazat pe tehnica impuls — răspuns cu ajutorul trasorilor [16].

Dr. ing. IOAN N. TODEA, Liceul Industrial de Chimie, nr.1 — Turda· Prof. dr. doc. ing. RADU Z. TUDOSE, Institutul Politehnic — Iași. Facultatea de Tehnologie Chimică.

Elementele caracteristice ale utilajului

Utilajul, prezentat într-o lucrare anterioară [16], este format dintr-un recipient cilindric vertical, în interiorul căruia se află montată, pe un ax, o suprafață elicoidală perforată, care constituie suportul pentru solid și, în același timp, distribuitorul pentru gaz. Concepția elaborării utilajului o constituie contactarea diferențială între solid și gaz, ceea ce conferă fluidizării o stare cvasiomogenă, existînd numai faza de emulsie, cu excluderea formării bulelor, datorită faptului că grosimea stratului de material nu depășește 1 cm. Evitarea fluidizării agregative atrage după sine o serie de avantaje în realizarea proceselor de transfer de masă și căldură.

Modul de curgere a fazelor este în contracurent, solidul urmînd o mișcare elicoidală descendentă, iar gazul avînd un sens ascendent.

Antrenarea și elutrierea pot fi reduse la minimum prin montarea unor șicane pe înălțimea coloanei, între două spire, alternativ. Principala parte componentă a utilajului studiat o comportă suprafața elicoidală, a cărei unitate de bază o constituie spira, iar ca parametru esențial, ce poate influența o serie de mărimi funcționale, este pasul spirei.

Spira este o suprafață înscrisă între cei doi cilindri concentrici, cu o variație continuă a unghiului de

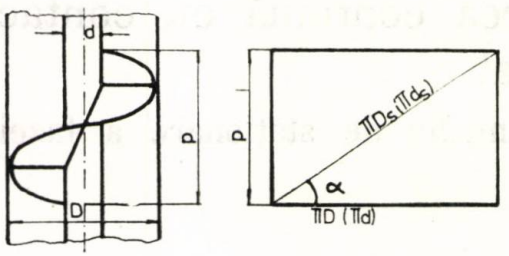


Fig. 1. Schița unei spire și desfășurata acesteia.

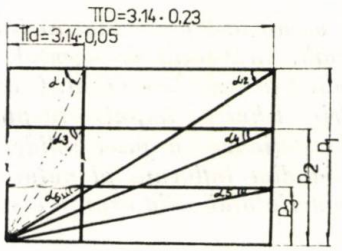


Fig. 2. Desfășuratele celor trei spire cu unghiurile extreme ale acestora: p_1 = = 100 mm; p_2 = = 70 mm; p_3 = = 40 mm.

înclinare a acesteia pe direcția radială. Deci, unghiul suprafeței de curgere a materialului solid este variabil și dependent de rază (și, implicit, de pas).

Considerînd o spiră cu pasul p, prin desfășurarea acesteia se obține un dreptunghi cu latura egală cu lungimea cercului secțiunii transversale a tubului exterior πD (corespunzător pentru secțiunea tubului interior avem πd), iar diagonala acestuia va reprezenta tocmai lungimea exterioară a spirei — πD_s (și, respectiv, lungimea interioară a spirei va fi — πd_s); unghiul de înclinare, α, față de latura orizontală semnifică înclinația părții exterioare (la peretele tubului exterior) a spirei raportată la un plan orizontal. Astfel, de la peretele cilindrului exterior spre peretele celui interior, pe direcția razei, spira prezintă o creștere continuă a unghiului de înclinare și o scădere continuă a lungimii de la πD_s la πd_s.

În experiențele efectuate s-a folosit un cilindru exterior cu $D = 0{,}230$ m și un cilindru interior cu $d = 0{,}05$ m, înălțimea totală a coloanei fiind $H = 1$ m. În această coloană s-au introdus succesiv trei suprafețe elicoidale care diferă între ele prin pasul spirelor: s-au utilizat spirele cu $p_1 = 100$ mm; $p_2 = 70$ mm; $p_3 = 40$ mm.

Desfășuratele spirelor, corespunzătoare celor trei suprafețe elicoidale, cu care s-au efectuat cercetările, pun în evidență limitele de variație a unghiurilor față de planul orizontal (fig. 2). Unghiurile α reprezintă înclinația maximă — lîngă axul coloanei, și minimă — lîngă peretele tubului exterior, a unei spire, pentru un anumit pas al suprafeței elicoidale.

Aparatura auxiliară

Pornind de la constatarea că unghiul spirei, pe care curge în stare fluidizată materialul solid și prin care trece agentul de fluidizare, este variabil, dependent de rază (fig. 1), s-a conceput un dispozitiv asemănător rigolei pneumatice [17], în scopul urmăririi influenței înclinației spirei asupra timpului de staționare a solidului în coloană, a vitezei de curgere a acestuia, a înălțimii stratului de material, asupra căderii de presiune etc. (fig. 3).

Dispozitivul, sub forma unui paralelipiped, prezintă în interior o suprafață plană perforată, cu aria secțiunii libere identică cu spira — distribuitor din coloană (o placă perforată, peste care s-a fixat o sită metalică cu 4 700 ochiuri/cm²). El prezintă posibilitatea rotirii planului de curgere a solidului în jurul unui punct fix, ceea ce permite poziționarea suprafeței (după dorință) la diferite unghiuri α. Pereții laterali ai rigolei sînt din polimetacrilat de metil transparent, permițînd observarea fenomenelor hidrodinamice ce se petrec în interior.

Prin rotirea rigolei în jurul articulației (*2*) se poate obține o gamă de valori ale unghiului α dintre placa perforată și orizontală, după necesitate, între 0—90°. Pentru coloanele studiate, este necesar ca variația unghiului de înclinare a rigolei să se facă între 3,1—32°, corespunzător limitelor extreme ale celor trei tipuri de suprafețe elicoidale.

În studiul experimental efectuat s-au utilizat trei categorii de materiale solide, ce diferă între ele atît prin mărimea particulelor, cît și prin densitatea și forma lor. În cîteva experiențe s-au folosit și alte materiale, cum sînt: carborundul, îngrășăminte granulare etc. Proprietățile acestor materiale sînt suficient de diversificate pentru a permite unele concluzii generale (tabelul 1).

Tabelul 1

CARACTERISTICILE MATERIALELOR FOLOSITE

Materialul	Densitatea particulelor, kg/m³	Densitatea în vrac, kg/m³	Diametrul particulelor d_p, mm
Nisip	2 700	1 500	0,116—0,4
Polietilena	925	580	2,5—3,5
Electrocorindon	4 000	1 800	1,0—2,5

Partea experimentală

a. *Operarea cu rigola*

După fixarea unghiului dorit de înclinare a rigolei, în intervalul menționat (3,1—32°), s-a alimentat soli-

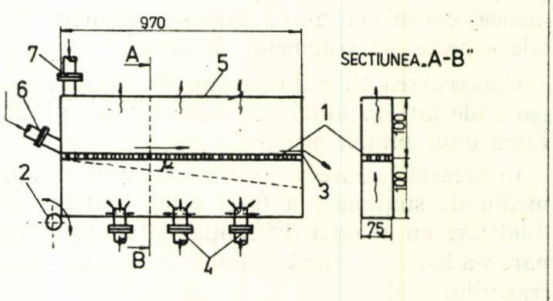


Fig. 3. Rigola pneumatică:
1 — placă perforată; *2* — articulație; *3* — fantă; *4* — racorduri pentru aer; *5* — capac din sită; *6* — racord pentru solide; *7* — racord pentru trasor.

dul prin racordul (*6*), la un debit constant. Debitul de aer a fost măsurat cu ajutorul unui manometru și modificat pentru condițiile hidrodinamice corespunzătoare din coloană.

Pentru determinarea timpului mediu de staționare a solidului și a distribuției acestuia în interiorul și la ieșirea din rigolă, la înclinația respectivă, se introduce instantaneu trasorul adecvat materialului cu care se lucrează, dintr-un dispozitiv practicat la racordul (*7*), în momentul cînd curgerea solidului pe rigolă a fost stabilizată. La intervale de timp egale s-au colectat probe prin fanta (*3*), care apoi au fost supuse analizei [16].

b. *Operarea cu coloana*

S-a pornit sistemul de alimentare cu solid, alcătuit dintr-un motor electric, un variator de turație (pentru modificarea debitului de solid), un reductor și un transportor elicoidal și, concomitent, s-a început reglarea aerului; atît solidul, cît și aerul s-au fixat la debitele corespunzătoare domeniului de fluidizare (cunoscute). La partea de sus a coloanei, în punctul situat lîngă racordul de alimentare cu solid, un dispozitiv special adaptat a permis introducerea instantaneu a trasorului (500 g). În partea inferioară, s-au colectat probele din care s-au determinat concentrațiile trasorului.

S-au modificat apoi debitele de solid și, respectiv, de aer, repetîndu-se modul de lucru relatat. Totodată, în coloane s-au înlocuit, pe rînd, suprafețele elicoidale cu pas diferit (p_1, p_2, p_3), efectuîndu-se pe toate același gen de experiențe.

Prezentarea datelor

Prin tehnica descrisă, s-a realizat o gamă largă de experiențe, vizîndu-se, în primul rînd, influența diverșilor parametri asupra timpului mediu de staționare a particulelor în cele două utilaje.

Rezultatele experimentale obținute pe rigolă și în coloană au fost prelucrate calculîndu-se timpii medii de staționare pentru cele trei categorii de materiale, utilizîndu-se relația [18, 19]:

$$\bar{t} = \frac{\Sigma\, t \cdot c}{\Sigma\, c} \qquad (1)$$

Tabelul 2

MĂRIMILE CE CARACTERIZEAZĂ RIGOLA ȘI SPIRA

p, mm	α, grad	tgα	lnα	D^*_α, mm	$\Pi\, D_\alpha = L_\alpha$, mm	$\bar{t}''$, s/mm			$\bar{t}' = L_\alpha \bar{t}''$, s		
						N	PE	EC	N	PE	EC
40	3,1	0,054	1,13	230,5	723	0,067	0,1	0,1546	48,5	72,3	111,8
	5,5	0,096	1,70	132,3	415,4	0,035	0,049	0,0618	14,54	20,5	25,7
	7,8	0,137	2,05	93,0	292	0,0237	0,0299	0,0423	6,92	8,73	12,34
	14,1	0,251	2,64	52,0	168	0,0175	0,0196	0,0257	2,94	3,29	4,33
70	5,5	0,096	1,70	231,0	725	0,035	0,049	0,0618	25,37	35,25	44,84
	7,8	0,137	2,05	162,7	511	0,0237	0,0299	0,0423	12,11	15,28	21,6
	14,1	0,251	2,64	88,8	279	0,0175	0,0196	0,0257	4,88	5,47	7,19
	18	0,325	2,89	68,6	215,3	0,0103	0,0175	0,0185	2,217	3,77	3,99
	24	0,445	3,18	55,0	186	0,0062	0,0083	0,0154	1,15	1,53	2,87
100	7,8	0,137	2,05	232,0	729	0,0237	0,0299	0,0423	17,28	21,8	30,81
	14,1	0,251	2,64	162,8	398,4	0,0175	0,0196	0,0257	6,98	7,0	10,27
	18	0,325	2,89	98,0	307,7	0,0103	0,0175	0,0185	3,17	5,0	5,7
	24	0,445	3,18	71,5	224,7	0,0062	0,0083	0,0154	1,39	1,85	3,47
	32	0,625	3,46	60,0	210	0,0046	0,0062	0,0093	0,974	1,3	1,95

$$D^*_\alpha = \frac{p\ [\text{mm}]}{\Pi \cdot \text{tg}\,\alpha}$$

D_α — diametrul spirei la valoarea unghiului α, mm;
L_α — lungimea unei spire corespunzătoare la unghiul α, mm;
$\bar{t}''$ — timpul mediu de staționare a solidului pe unitatea de lungime de rigolă, respectiv de spiră, la un anumit unghi de înclinare a acestora, s/mm;
$\bar{t}'$ — timpul mediu de staționare a materialului aferent la o spiră, zonal dedus din valorile obținute pe rigolă, la unghiul α, s;
N — nisip;
PE — polietilenă;
EC — electrocorindon.

unde:

t este timpul la care s-au recoltat probele, min;
c — concentrația trasorului.

Valorile timpilor medii de staționare în rigolă pentru nisip, polietilenă și electrocorindon au fost determinate în funcție de principalii parametri care îi condiționează, adică: debitele de solid și aer și unghiul

Tabelul 3

DATE COMPARATIVE PRIVIND TIMPUL MEDIU DE STAȚIONARE ÎN RIGOLĂ ȘI PE COLOANE
(COLOANELE: D = 230 mm; H = 1000 mm; d = 50 mm)

p, mm	Rezultate desprinse din experiențe pe rigolă					Rezultate obținute pe coloane. Media valorilor $\bar{t}$ [min] experimentale
	materialul	α, grad	$\bar{t}'$, s	$\bar{t}$ s	$\bar{t}$ min	
100	Nisip	7,8	17,3	173	2,88	1,83
		32,0	0,974	9,74	0,162	
	Polietilenă	7,8	21,8	218	3,633	3,15
		32,0	1,3	13	0,216	
	Electrocorindon	7,8	30,8	308	5,133	5,34
		32,0	1,95	19,5	0,325	
70	Nisip	5,5	25,4	355,6	5,926	3,42
		24,0	1,15	16,1	0,268	
	Polietilenă	5,5	32,14	450,0	7,5	7,70
		24,0	1,534	21,5	0,358	
	Electrocorindon	5,5	44,84	627,76	10,46	10,2
		24,0	2,876	40,268	0,67	
40	Nisip	3,1	48,5	1164	19,4	8,36
		14,1	2,25	54	0,9	
	Polietilenă	3,1	72,3	1735,2	28,92	19,72
		14,1	3,29	78,96	1,316	
	Electrocorindon	3,1	111,8	2683,2	44,72	36,43
		14,1	4,33	104	1,73	

de înclinare α. Întrucît, lungimea rigolei este de aproximativ un metru, timpul mediu de staționare a granulelor în aceasta ($\bar{t}_1$) este raportat la 1 m.

În scopul observării și interpretării influenței unghiului de înclinare a rigolei și a naturii materialului (granulația și densitatea acestuia) asupra timpului de

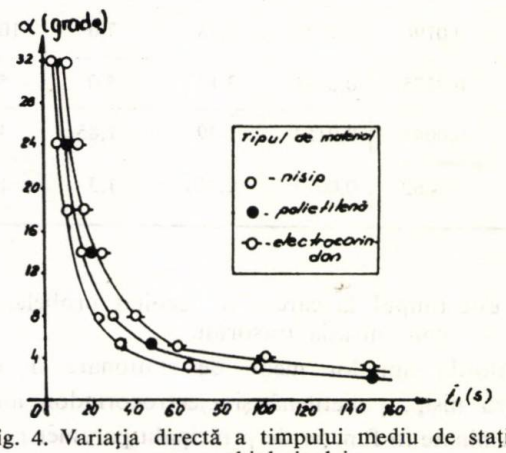


Fig. 4. Variația directă a timpului mediu de staționare cu unghiul rigolei.

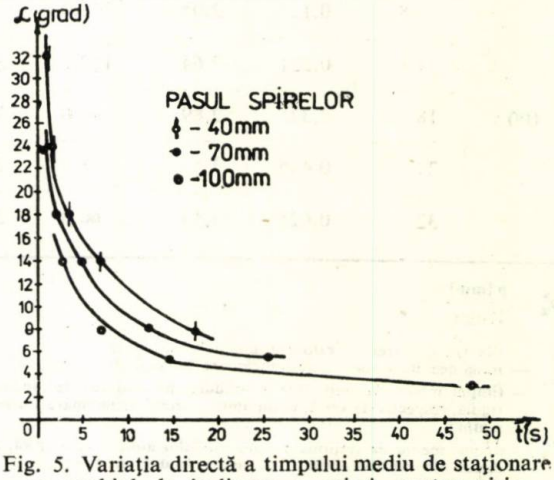


Fig. 5. Variația directă a timpului mediu de staționare cu unghiul de înclinare a spirei, pentru nisip.

staționare și pentru a se putea face extinderea la datele culese pe rigolă la studiul coloanelor cu pas p_1, p_2 și p_3 (precum și o comparare a corespondenței dintre panta rigolei și unghiul de înclinare a spirei) sînt trecute în tabelul 2 mărimile necesare și relațiile dintre acestea.

Valorile comparative ale timpului mediu de staționare obținut în experiențele pe coloane și timpul mediu de staționare rezultat de pe rigolă și convertit la coloană sînt reliefate în tabelul 3.

În figurile 4 și 5 se redau variațiile directe ale timpilor de staționare în rigolă $\bar{t}_1$ și pe spire $\bar{t}'_1$, în funcție de unghiul de înclinare a acestora.

Interpretarea rezultatelor

1. *Influența unghiului de înclinare a rigolei, respectiv a spirei, asupra timpului de staționare a particulelor*

Din datele experimentale se constată că valorile timpului mediu de staționare, a granulelor de solid, indiferent de natura lor, cresc odată cu micșorarea pantei rigolei. Acest aspect transpus la spiră reliefează o variație crescătoare a timpului de staționare zonal spre periferia acesteia, unde unghiul de înclinare a spirei este mai mic.

Făcînd uz de tabelul 2, în care apare distribuția timpului de staționare pe cele trei suprafețe elicoidale și pentru întreaga gamă de unghiuri și materiale studiate, se remarcă cu claritate dependența timpului de staționare de unghiul de înclinare a rigolei, respectiv a spirei, precum și de lungimea traseului și raza corespunzătoare a spirei, la unghiul respectiv.

Din figura 4 se observă o variație hiperbolică, cu ramurile curbelor asimptotice la axele de coordonate; timpul mediu de staționare atinge valori mari, tinzînd către infinit, pe măsură ce panta rigolei tinde către zero, și valori foarte mici, tinzînd către valoarea calculată cu viteza relativă pentru căderea liberă în curent ascendent de gaz, pe măsură ce unghiul de înclinare crește.

Din figura 5 se reliefează o variație crescătoare a timpului mediu de staționare pe spiră spre periferia acesteia, unde unghiul de înclinare este mai mic, și invers. Cu alte cuvinte, el atinge valori mari tinzînd către infinit, pe măsură ce pasul spirelor se apropie de zero.

Din timpul mediu de staționare a solidului pe unitatea de lungime de rigolă, la un anumit unghi α, al acesteia, se face corespondența la o spiră, pe diferitele zone ale ei, de la o extremitate la cealaltă, zone care, la rîndul lor, prezintă unghiuri de înclinare și lungimi diferite, cu ajutorul relației:

$$\bar{t}' = L_\alpha \cdot \bar{t}'' \tag{2}$$

Prelucrarea matematică a dependențelor dintre timpii de staționare a solidelor pe spire și pasul acestora duce la următoarele relații, pentru calculul timpului mediu de staționare:

$$\bar{t}' = e^{2A/\alpha^2} \tag{3}$$

$$\bar{t}' = L_\alpha^2 \cdot e^B \tag{4}$$

sau:

$$\bar{t}' = r_\alpha^2 \cdot e^C \tag{5}$$

unde:

$\bar{t}'$ — este timpul mediu de staționare zonal a granulelor pe o spiră, s;

L_α, r_α — lungimea, respectiv raza unei spire, la unghiul α, mm;

A, B, C — constante dependente de pasul spirelor și de natura materialului.

Relațiile (3)—(5) scot în evidență faptul că timpul mediu de staționare zonal variază invers proporțional cu pătratul unghiului spirei și direct proporțional cu pătratul razei sau lungimii spirei la acel unghi (fig. 6—7).

Constantele A, B și C sînt funcții de pasul sprafețelor elicoidale, de diametrul particulelor și de densitatea acestora, într-o dependență de directă proporționalitate. Pentru coloanele studiate și pentru materialele folosite, valorile constantelor sînt: $A \in (3 \div 4)$; $B \in (-8{,}5 \div -11{,}0)$ și $C \in (-4{,}0 \div -6{,}0)$ (fig. 8—9).

În calcule, o importanță deosebită prezintă cunoașterea legăturii dintre timpul mediu de staționare pe spiră, unghiul α și pasul suprafeței elicoidale, p. Pentru a afla această corelație se pleacă de la desfășurata unei spire (fig. 1), și cu ajutorul tabelului 2 se găsește legătura între rază, unghi și pas, astfel:

$$D_\alpha = \frac{p}{\pi \operatorname{tg}\alpha} \text{ sau } r_\alpha = \frac{p}{2\pi \operatorname{tg}\alpha} \tag{6}$$

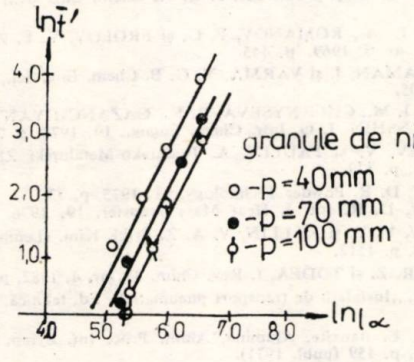


Fig. 6. Dependența timpului mediu de staționare de lungimea spirei la unghiul α.

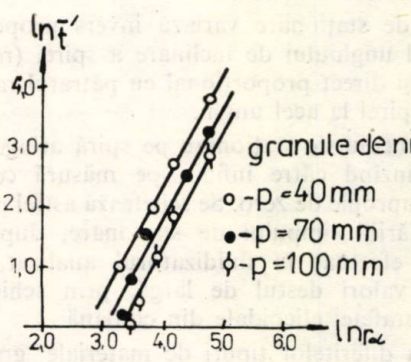


Fig. 7. Dependența timpului mediu de staționare de raza spirei la unghiul α.

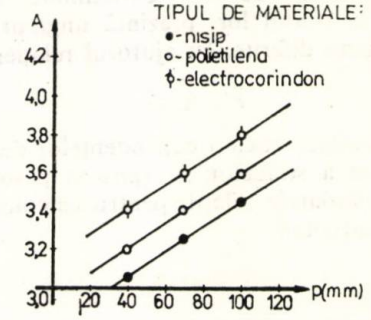


Fig. 8. Evaluarea parametrului „A" din relaţia (2).

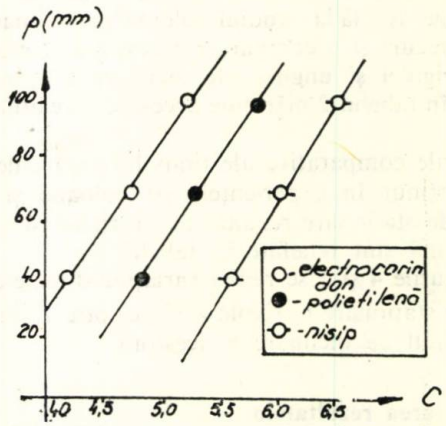


Fig. 9. Variaţia constantei „C" în funcţie de pasul spirei şi natura materialului.

şi înlocuind în relaţia (5) se obţine corelaţia:

$$\bar{t}' = e^{C}\left(\frac{p}{2\pi\ \mathrm{tg}\alpha}\right)^{2} \qquad (7)$$

Din analiza rezultatelor obţinute şi din prelucrarea efectuată se conchide că timpul mediu de staţionare creşte, pentru toate materialele, cu micşorarea pasului spirelor, cu creşterea diametrului granulelor de solid (comparînd granulele de nisip cu cele de polietilenă) şi cu creşterea în densitate a solidelor (prin compararea granulelor de polietilenă cu cele de electrocorindon).

Concluzii

Din studiul comparativ al distribuţiei timpului mediu de staţionare în utilajul auxiliar şi în coloanele de fluidizare cu contact diferenţial, se consemnează următoarele:

Timpul mediu de staţionare a granulelor de solid, indiferent de natura lor, creşte odată cu micşorarea pantei rigolei pneumatice.

Avînd în vedere că spira reprezintă o suprafaţă de curgere cu unghi variabil, fenomenul sesizat în rigolă se traduce printr-o variaţie crescătoare a timpului de staţionare zonal spre periferia acesteia, unde unghiul de înclinare este mai mic.

Timpul de staţionare variază invers proporţional cu pătratul unghiului de înclinare a spirei (respectiv al rigolei) şi direct proporţional cu pătratul razei sau lungimea spirei la acel unghi.

Timpul mediu de staţionare pe spiră atinge valori maxime, tinzînd către infinit, pe măsură ce pasul spirelor se apropie de zero. Se reliefează astfel posibilitatea „reglării" timpului de staţionare, după tipul procesului efectuat în fluidizatorul analizat, într-o paletă de valori destul de largă, prin schimbarea pasului suprafeţei elicoidale din coloană.

Folosirea diferitelor tipuri de materiale granulare se răsfrînge într-o diferenţiere în ceea ce priveşte timpii de staţionare, cu o creştere a valorii acestora pentru solidele cu diametru şi densitate mai mare.

Notaţii

d	— diametrul tubului interior al coloanei de fluidizare;
D	— diametrul tubului exterior;
$\pi \cdot d_s$	— lungimea spirei lîngă axul coloanei;
$\pi \cdot D_s$	— lungimea spirei lîngă peretele tubului exterior;
d_p	— diametrul particulelor;
D_α	— diametrul spirei la valoarea unghiului;
p	— pasul suprafeţei elicoidale;
Q_s	— debitul materialului solid;
Q_a	— debitul aerului;
$\bar{t}$	— timpul mediu de staţionare în coloană;
$\bar{t}_1$	— timpul mediu de staţionare în rigolă;
$\bar{t}'$	— timpul mediu de staţionare zonal pe o spiră;
$\bar{t}''$	— timpul mediu de staţionare a solidului pe unitatea de lungime de rigolă;
v_a	— viteza agentului de fluidizare;
α	— unghiul de înclinare.

Bibliografie

1. NAOR, P. şi SHINNAR, R. I.E.C. Fundtls., **2**, nr. 4, 1963, p. 278.
2. DEEMTER, J. J., Chem. Eng. Sci. **13**, 1961, p. 143.
3. MIDOUX, N. şi CHARPANTIER, J. C., Chem. Engangg. J., **4**, 1972. p. 287.
4. MAKAROV, I. I., POLIANSKII, V. P. şi SURKOVA, L. V. Teoreticeskie osnovi himiceskoi tehnologhi, **8**, nr. 4, 1974, p. 631.
5. ORTH, O. şi SCHÜGERL, K. Chem. Eng. Sci., **27**, nr. 3, 1972, p. 497.
6. KRALL, D. H. şi SCHÜGERL, K. Verfahrenstechnik, **2**, nr. 2, 1968, p. 74.
7. POLIANSKII, V. P., SURKOVA, L. V. şi MAKAROV, I. I. Teoreticeskie osnovi himiceskoi tehnologhi, **8**, nr. 1, 1974, p. 145.
8. LEVENSPIEL, O. şi TURNER, J. C. R. Chem. Eng. Sci., **25**, 1970, p. 1605.
9. MIKLIN, I. A., ROMANOV, P. G. şi FROLOV, V. F. Zh. Prikld. Khim., **42**, nr. 5, 1969. p. 445
10. RAGHURAMAN, J. şi VARMA, Y. G. B. Chem. Eng. Sci., **28**, nr. 1, 1973, p. 305.
11. MARINA, I. M., CHERNYSEVA, R. K., GAZANCHIYANTS, M. G. şi MARTYNSHIN, I. G. Intr. Chem. Engng., **10**, 1970, p. 27.
12. GONTAREV, V. şi PAULIN, A. Rudarsko-Metalurski Zbornik, **4**, 1974—1975, p. 379.
13. MC. GAW, D. R. Powder Technology, **11**, 1975, p. 33.
14. MC. GAW, D. R. Int. J. Heat Mass Transfer, **19**, 1976, p. 657.
15. KAFAROV, V. V. şi KALLIN, V. A. Z. Prikl. Kim. (Leningrad), **45**, nr. 7, 1972, p. 1512.
16. TUDOSE, R. Z. şi TODEA, I. Rev. Chim. **33**, nr. 4, 1982, p. 347.
17. BULAT, A. „Instalaţii de transport pneumatic", Ed. tehnică, Bucureşti, 1962.
18. BUJDOSO, E. Bauxite, Alumina, Alum. Proc. Int. Symp. ICSOBA, nr. 3, 1969, p. 159 (publ. 1971).
19. URBAN, J. C. şi GOMEZPLATA, A. Canad. J. Chem. Eng., **47**, 1963, p. 353.

Intrat în redacţie: 11.X.1983

VIRGINIA BĂLAN
STELA PĂSĂRIN
ARISTICA TOTIRESCU
ELENA TOI
MARIA IONESCU

Determinarea impurităților din silice atomizată prin spectrofotometrie de absorbție atomică

C.Z.: 546.284-41:543.061

Se propune o metodă simplă și precisă de determinare a Fe, Cu, Pb, Ni prin spectrofotometrie de absorbție atomică din silice atomizată. Aceste elemente sînt direct determinate, în soluția rămasă după insolubilizarea SiO_2 din proba dizolvată cu HCl concentrat rezultată la topirea cu carbonat de sodiu. Interferențele spectrale sînt eliminate prin folosirea etaloanelor de analizat, precum și folosirea soluției de lantan. Metoda a fost verificată, rezultatele fiind foarte bune și reproductibile.

A simple and rapid method of determining Fe, Cu, Pb, Ni by atomic absorption spectrophotometry from atomized silica is presented. These elements are directly determined in the solution left after SiO_2 insolubilization from the sample dissolved with concentrated HCl resulted at melting with sodium carbonate. The spectrum interferences are eliminated by using the samples to be analysed and the lantan solution. The method was proved and the results are very good and repeatable.

Предлагается простой и точный метод определения Fe, Cu, Pl, Ni в атомизированном кремнеземе с помощью спектрофотометрии атомной абсорбции. Эти элементы дозируются непосредственно в растворе, оставшемся после осаждения SiO_2 из растворенной в концетрированной HCl пробы, полученной при плавлении с карбонатом натрия. Спектральные интерференции элиминируются путем применения анализируемых эталонов, а также раствора лантана. Метод проверялся, результаты были очень хорошие и воспроизводимые.

Silicea atomizată este o pulbere fină formată din cristale cu un conținut de 93—97% SiO_2 [1].

Acest produs are o largă utilizare în industria electrotehnică. Prezența unor impurități ca: Fe, Cu, Ni, Pb, îi conferă conductibilitate electrică, scăzînd calitatea produselor obținute.

Determinarea impurităților din silicea atomizată prin metodele clasice de analiză gravimetrică, complexometrică și colorimetrică sînt foarte laborioase [2, 3].

Se propune o metodă mult mai rapidă și precisă, toate elementele fiind determinate direct din soluție (după îndepărtarea SiO_2 prin insolubilizare) prin spectrofotometrie de absorbție atomică.

Pentru dezagregarea probelor s-a folosit carbonat de sodiu în raportul 1:10. Dizolvarea topiturii s-a efectuat cu acid clorhidric concentrat, acid clorhidric 8%, iar pentru îndepărtarea interferențelor spectrale, s-a folosit soluție de clorură de lantan sau azotat de lantan cu 10% La.

Ing. VIRGINIA BĂLAN, chim. STELA PĂSĂRIN, chim. ARISTICA TOTIRESCU, tehn. ELENA TOI și tehn. MARIA IONESCU, Centrul de Cercetări, Rîmnicu-Vîlcea.

Reactivi și aparatură

- Carbonat de sodiu anhidru.
- Clorură de lantan sau azotat de lantan hidratat;
- Acid clorhidric conc..
- Spectrofotometru de absorbție atomică Varian Techtron AA-5.

Prepararea soluțiilor stoc și a etaloanelor. Soluțiile stoc de Fe, Cu, Ni, Pb sînt reactivi primiți de la firma BDH, cu o concentrație de 1 mg cation pe ml de soluție.

Gama etaloanelor este formată de 5—7 etaloane obținute prin diluarea unui volum din soluția stoc. în vederea obținerii unui domeniu de concentrație în care să se înscrie elementul de determinat din proba de analizat.

Fiecare etalon în parte, precum și proba, se acidulează cu HCl 8% pînă la o conc. de 1% acid, și se adaugă soluție de azotat sau clorură de lantan în vederea îndepărtării interferențelor spectrale.

Modul de lucru

Într-o fiolă de cîntărire uscată la 105 ± 2°C se cîntăresc cu precizie 10 g probă. Fiola se introduce în etuvă pentru 3 h. Se răcește în exicator și apoi se cîntărește.

Tabelul 1

CONDIŢII OPTIME DE LUCRU

Elementul	Fe	Cu	Ni	Pb
Lungimea de undă, Å	2483,3	3247,5	2320,0	2170,0
Fanta, nm	0,1	0,1	0,1	0,1
Flacăra	aer—acetilenă ox.	aer—acetilenă ox.	aer—acetilenă ox.	aer—acetilenă ox.
Amperaj lampă, mA	5	6	6	6

Din proba uscată se cîntăreşte 1 g de probă într-un creuzet de platină peste care se adaugă 10 g Na_2CO_3 [4].

Proba se introduce în cuptor la 1000°C pînă cînd fondantul fuzionează cu proba rezultînd o topitură limpede. Creuzetul se scoate din cuptor, se răceşte în exicator şi apoi se trece într-o capsulă de porţelan şi se scoate topitura cu HCl conc. şi apă fierbinte. Se face insolubilizarea SiO_2 prin acidulare cu HCl conc. de 2—3 ori şi se aduce la sec. Ultima dată se dizolvă cu apă fierbinte şi HCl conc. în vederea solubilizării impurităţilor, iar SiO_2 rămîne în soluţie insolubil sub formă de acid metasilicic.

Se filtrează pe hîrtie bandă albastră, filtratul colectîndu-se într-un pahar Berzelius de 500 ml. Hîrtia conţinînd precipitatul, se spală cu apă fierbinte, pînă la dispariţia totală a ionului clor (verificarea se face cu $AgNO_3$ 0,1 N).

Filtratul se aduce la balon de 1000 ml. Din balonul de 1000 ml se măsoară cu precizie 250 ml şi se evaporă pe baie de nisip.

Se acidulează cu HCl 8%, se adaugă soluţie de lantan şi se aduce la balon de 25 ml.

Proba martor se obţine în aceleaşi condiţii cu proba de silice atomizată.

Etaloanele, proba martor şi proba de analizat se aspiră în flacără în aceleaşi condiţii de lucru ale aparatului. Se citeşte absorbanţa. Se trasează curba de etalonare şi se calculează concentraţia pentru fiecare element în parte.

Partea experimentală

Determinarea Fe, Cu, Ni, Pb

Pentru a se obţine rezultate precise au fost stabilite condiţiile optime de lucru pentru spectrofotometru de absorbţie atomică corespunzătoare fiecărui element (tabelul 1) [5—6].

Pentru fiecare element în parte s-a făcut o gamă de cinci etaloane într-un domeniu de concentrate de la 1 μg/ml pînă la 5 μg/ml. După stabilirea condiţiilor optime de lucru se aspiră în flacără etaloanele, după care proba martor şi proba de analizat. Se trasează curba de etalonare şi se calculează concentraţia în funcţie de absorbanţa citită pentru proba de analizat (tabelul 2).

Tabelul 2

REZULTATELE CURBELOR DE ETALONARE

Nr. crt.	Concentraţia etalonului μg/ml	Fe absorbanţa	Cu absorbanţa	Ni absorbanţa	Pb absorbanţa
1	1,0	0,03	0,03	0,03	0,01
2	2,0	0,06	0,06	0,06	0,02
3	3,0	0,09	0,09	0,09	0,03
4	4,0	0,12	0,12	0,12	0,04
5	5,0	0,15	0,15	0,15	0,05

Rezultatele se calculează în procente sau p.p.m. impuritate în proba uscată.

Concluzii

Soluţia, rămasă la insolubilizarea SiO_2 din proba care s-a obţinut prin topirea cu Na_2CO_3 şi dizolvarea cu HCl şi apă fierbinte, conţine ca impurităţi Fe, Cu, Ni, Pb. Faptul că aceste elemente se găsesc în soluţie în concentraţie foarte mică se presupune că interferenţele reciproce sînt foarte mici iar adăugarea de soluţie de lantan elimină interferenţele spectrale.

Metoda de spectrofotometrie de absorbţie atomică este simplă cu rezultate foarte bune şi reproductibile, putînd fi aplicată la determinările de impurităţi din probele de silice atomizată.

Bibliografie

1. BERAL E. şi ZAPAN, M. Chimie anorganică, Ed. Tehnică, Bucureşti, 1977, p. 590
2. POPA, G. şi MOLDOVEANU, S., Analiză chimică cantitativă cu reactivi organici, Ed. Tehnică, Bucureşti, 1969.
3. LITEANU, C. Chimie analitică cantitativă volumetrică, Ed. Tehnică, Bucureşti 1969,
4. POPA, G. şi PAVELESCU. A. Chimie analitică, Ed. Didactică şi Pedagogică, Bucureşti, 1977.
5. PINTA, M. Spectrometrie d'absorbption atomique. Aplications à l'analyse chimique, I, II, Masson et Cie, (ed.), Paris, 1971.
6. * * * Varian Techtron, Hollow Cathode Lamp Data, Australia, Copyright, 1970.

Intrat în redacţie: 24.V.1984

MAGDALENA IONESCU
ANCA ANGELESCU
ILEANA PONORAN
LETIȚIA BĂDOIU
NICOLAE GUȘATU
DAN FLORIN ANGHEL

Determinarea conținutului în substanță activă din produse industriale tensioactive pe bază de esteri sulfosuccinici și maleici

C.Z.: 543.061:661.18

S-a determinat conținutul procentual de substanță activă din produse industriale anionactive ce conțin esteri ai acidului sulfosuccinic sau maleic, prin titrare antagonistă în prezență de indicatori și prin titrare potențiometrică folosind un electrod cu membrană lichidă, sensibil la substanțe tensioactive.

The paper investigates the percentage of active ingredient in anionactive industrial products containing esters of the sulphosuccinic or maleic acids by antagonistic titration in the presence of indicators and by potentiometric titration using a liquid membrane electrode sensible to surface active substances.

Было определено процентное содержание активного вещества в промышленных анионоактивных продуктах, содержащих эфиры сульфоянтарной или малеиновой кислот, путем антагонистического титрования в присутствии индикаторов и потенциометрического титрования с применением каломельного электрода с жидкой мембраной, чувствительного к поверхностноактивным веществам.

Fabricarea unor substanțe anionactive de tip monoesteri și diesteri ai acidului sulfosuccinic cu largi utilizări, ca: agenți de udare, spălare, emulgatori, impune, pe lîngă determinarea proprietăților superficiale, și stabilirea conținutului de substanță activă din produsele respective.

Printre metodele menționate în literatură pentru determinarea conținutului de substanță activă din produse tensioactive ionice, o largă utilizare are metoda titrării antagoniste în două faze, elaborată de E p t o n [1] și universal acceptată în diferite variante, în funcție de titrant și de colorantul utilizat ca indicator.

Metoda titrării antagoniste în două faze, folosind ca titrant diferite substanțe cationactive [1—10], se bazează pe reacția chimică între ioni avînd sarcină electrică diferită, produsul rezultat fiind insolubil în apă și solubil în solvent organic, ca urmare a modificării balanței hidrofob-hidrofile.

Folosind titrarea antagonistă în două faze, a fost posibilă determinarea conținutului în substanță activă din produse anionactive de tip alchilbenzensulfonați, alchilsulfați, alchilfenoli și alcooli grași etoxilați sulfatați, dialchilsulfosuccinați.

Inițial, cel mai utilizat indicator pentru titrarea în două faze a fost albastrul de metilen. Deoarece titrarea este stînjenită de prezența impurităților din produsul anionactiv, cercetările ulterioare au condus la folosirea unor amestecuri de indicatori, cum ar fi: eosină — albastrul de metilen [8, 9], albastru disulfin VN, bromură de dimidiu [2—5].

Albastrul de metilen și bromura de dimidiu, coloranți cationici, reacționează cu substanța anionactivă, dînd naștere la un complex. Acest complex este mai instabil decît cel format între substanța anionactivă și reactivul cationic cu care se face titrarea, în prezență de solvent organic. La punctul de echivalență, colorantul cationic este pus în libertate din complexul amintit, trece în stratul apos, iar în solventul organic apare culoarea caracteristică colorantului anionic.

Considerînd;

S_{an} = substanța anionactivă
T_{cat} = titrant cationic (Hyamină)
C_{cat} = colorant cationic (bromură de dimidiu)
C_{an} = colorant anionic (albastru disulfin VN)

ecuația reacției care are loc în timpul dozării substantei anionactive [5] va fi:

C_{cat} / S_{an} complex solubil în cloroform, de culoare roz	+	C_{an} solubil în apă, de culoare verde	+	T_{cat} →
C_{an} / T_{cat} complex solubil în cloroform, de culoare albastră	+	C_{cat} trece în stratul apos	+	T_{cat} / S_{an} solubil în cloroform, incolor

La titrare, ca reactiv cationic se utilizează: Hyamină 1622 (clorură de *p-terț*-octilfenoxietoxietilbenzilamoniu), CETAB (bromură de cetiltrimetilamoniu), CPB (bromură de cetilpiridinium), BAC (clorură de benzildimetilalchil (C_{12}—C_{14}) amoniu), C A B (clorură de alchildimetilbenzilamoniu).

Dr. chim. MAGDALENA IONESCU, dr. chim. ANCA ANGELESCU și dr. ing. ILEANA PONORAN, Academia de Studii Economice-București. Facultatea de Economia Industriei, Construcțiilor și Transporturilor. Ing. LETIȚIA BĂDOIU, ing. NICOLAE GUȘATU și dr. chim. DAN FLORIN ANGHEL, ICECHIM — București.

În general, metoda titrării antagoniste în două faze prezintă dezavantajul că nu poate fi aplicată la produse colorate sau tulburi. Acest inconvenient a fost depăşit prin detectarea potenţiometrică a punctului de echivalenţă [11—14].

Realizarea relativ recentă a electrozilor membrană lichidă, sensibili la substanţe tensioactive [15—19], a permis şi titrarea diferenţiată a unor amestecuri de substanţe anionactive care au constantele de extracţie în membrană bine diferenţiate.

Substanţa activă a acestor electrozi cu membrană lichidă o constituie compuşi de asociere ionică a substanţelor tensioactive anionice cu cationi complecşi ai unor metale tranziţionale, ca ligant folosindu-se, de exemplu, 1,10—fenantrolina (phen) [15, 19].

Membrana de grafit a electrodului este impregnată cu o soluţie de [Fe (o-phen)$_3$] (DS)$_2$ în care DS = dodecilsulfat.

Durata de utilizare a unui astfel de electrod cu membrană lichidă, sensibil la substanţe tensioactive, este de cîţiva ani, putînd fi folosit într-un domeniu larg de pH.

Electrodul este sensibil şi pentru alte substanţe tensioactive anionice oarecum similare ca structură şi comportare cu dodecilsulfatul.

În această notă se prezintă rezultatele obţinute în urma determinării conţinutului în substanţă activă din produse industriale tensioactive ce conţin esteri ai acidului sulfosuccinic sau maleic, prin titrare antagonistă în prezenţă de indicatori şi prin titrare potenţiometrică, folosind un electrod membrană lichidă sensibil la substanţe tensioactive.

Partea experimentală

La titrarea antagonistă în două faze cu amestec de indicatori au fost utilizate:

— reactiv de titrare: Hyamină 1622 (produs BDH) BAC (produs „Merck")

— amestec de indicatori: eosină — albastru de metilen (produse „Merck")

— solvent: cloroform (produs „Reactivul").

S-a lucrat cu soluţii de titrant cu concentraţia de 0,004 M; molaritatea titrantului a fost determinată cu o soluţie 0,004 M, laurilsulfat de sodiu (SDS), produs Serva, de puritate > 99% .

Pentru titrarea potenţiometrică s-a utilizat un pH-metru Seibold cu afişare digitală şi cu o precizie de 0,1 mV.

S-a folosit un sistem de electrozi: electrod membrană lichidă (sensibil la substanţe tensioactive)-electrod de calomel. Titrările au fost efectuate în condiţii de termostatare la 20°C, impuse de încercări preliminare, care au arătat că o variaţie de 4—5°C duce la valori diferite ale saltului de potenţial şi chiar la deplasarea acestuia, pentru aceeaşi probă analizată.

Verificarea electrodului cu membrană lichidă, sensibil la substanţe tensioactive, s-a făcut stabilind răspunsul electrodului în timpul titrării unei probe dintr-o soluţie 0,004 M., de laurilsulfat de sodiu (SDS) cu soluţii de aceeaşi concentraţie de Hyamină şi BAC. Volumele utilizate la titrarea potenţiometrică sînt identice cu cele găsite la titrarea antagonistă în două faze, cu amestec de indicatori.

Probele analizate reprezintă produse industriale şi produse purificate în laborator, eficienţa purificării fiind controlată prin cromatografie pe strat subţire.

Din determinările preliminare s-a constatat că rezultatele sînt reproductibile în cazul în care se lucrează cu soluţii de produse de aceeaşi molaritate cu titrantul folosit.

Rezultate şi discuţii

Rezultatele experimentale obţinute la determinarea conţinutului de substanţă activă din produse industriale şi purificate, ce conţin esteri ai acidului sulfosuccinic prin titrare antagonistă în două faze (apă — cloroform) cu amestec de indicatori (eosină —albastru de metilen) şi prin titrare potenţiometrică utilizînd un electrod membrană lichidă sensibil la dodecilsulfat, sînt prezentate în tabelul 1. (fig. 1—4).

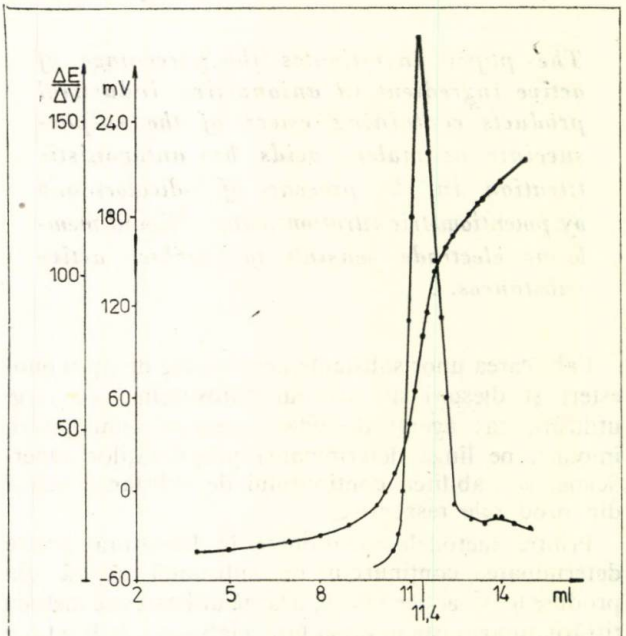


Fig. 1. Curba de titrare potenţiometrică a produsului industrial *A*, folosind Hy.

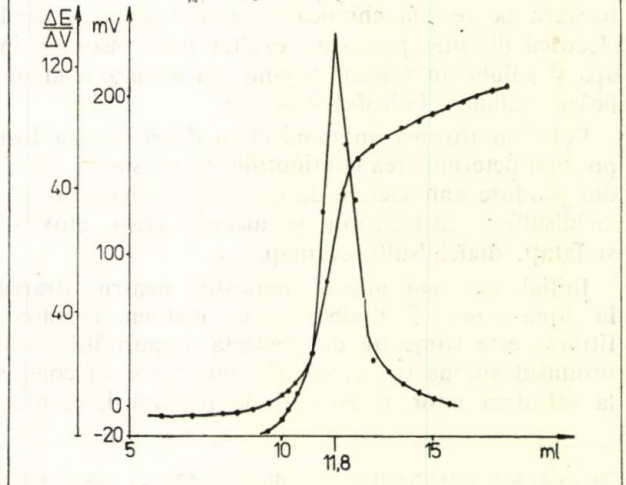


Fig. 2. Curba de titrare potenţiometrică a produsului industrial *A*, folosind B A C.

Tabelul 1

Cod produs	Produse pe bază de:		Conținut, % S_A			
			titrare antagonistă cu amestec de indicatori		titrare potențiometrică	
			Titrant			
			Hy	BAC	Hy	BAC
A	diesteri sulfosuccinici	industrial	63,30	63,03	58,39	57,21
		purificat	97,78	98,72	94,80	95,80
B	monoesteri sulfosuccinici neetoxilați	industrial	48,90	47,58	42,35	42,91
		purificat	93,04	94,07	87,09	84,86
C	monoesteri sulfosuccinici etoxilați $n = 3$	industrial	29,34	28,64	23,15	23,74
		purificat	51,47	49,98	50,47	48,57

n = grad de etoxilare

Se constată o bună concordanță între valorile conținutului procentual de substanță activă utilizînd ca titranți Hyamină și BAC, indiferent de procedeul folosit.

Din tabelul 1 se observă că, în toate cazurile, conținutul de substanță activă determinat prin metoda potențiometrică este mai mic decît cel determinat prin titrare antagonistă în două faze, cu amestec de indicatori. Explicația posibilă este că, în cazul titrării antagoniste cu amestec de indicatori, apare o eroare sistematică pozitivă, determinată de utilizarea unui exces de titrant pentru deplasarea echilibrului în sensul formării complexului colorant anionic / titrant cationic, solubil în cloroform.

Din determinările experimentale s-a constatat că volumul de titrant utilizat în cazul titrării potențiometrice a produselor *B* și *C*, pe bază de monoesteri sulfosuccinici, este aproximativ dublu, față de volumul utilizat în titrarea antagonistă. Explicația constă în faptul că, la titrarea potențiometrică, se decelează grupările — SO_3Na și — COONa, în timp ce în cazul titrării antagoniste cu amestec de indicator, numai gruparea — SO_3Na puternic disociată formează un complex colorat cu albastru de metilen.

De aceea, în calculul conținutului de substanță activă din produse pe bază de monoesteri sulfosuccinici, determinat potențiometric, se ia în considerare 1/2 din volumul corespunzător saltului de potențial, la punctul de echivalență.

Calculul conținutului procentual de substanță activă din produsele *A*, *B*, *C*, pe bază de mono — și diester-

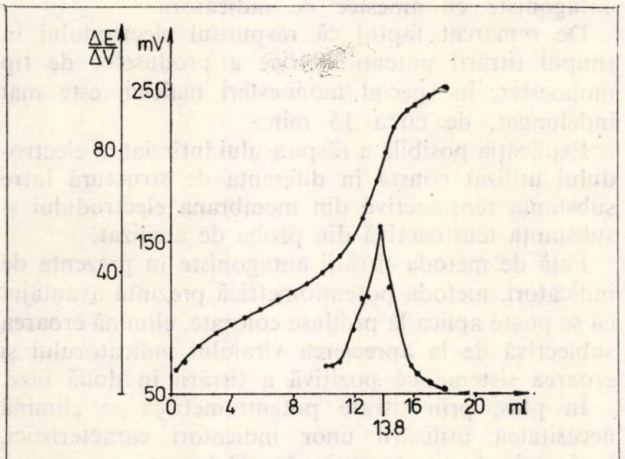


Fig. 3. Curba de titrare potențiometrică a produsului industrial *C*, folosind Hy.

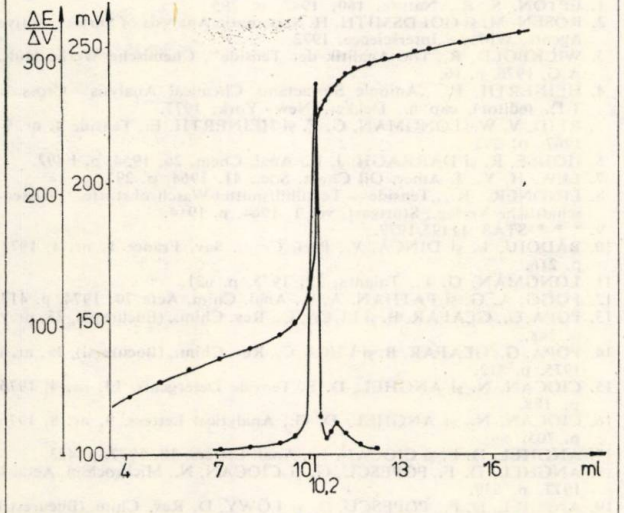


Fig. 4. Curba de titrare potențiometrică a produsului *C*, purificat, folosind Hy.

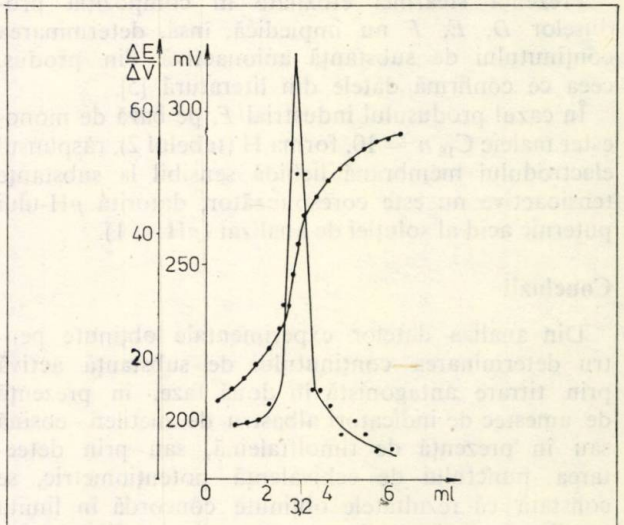


Fig. 5. Curba de titrare potențiometrică a produsului industrial *D*, folosind BAC.

Tabelul 2

Cod produs	Produse industriale pe bază de:	Conținut, % S_A			
		titrare antagonistă în prezență de timolftaleină		titrare potențiometrică	
		Titrant			
		Hy	BAC	Hy	BAC
D	monoesteri maleici etoxilați, $n = 3$ + stearină $n = 8$	25,75	29,06	25,75	30,28
E	monoesteri maleici etoxilați, $n = 10$ + stearină $n = 8$	21,94	27,13	20,03	29,37
F	monoesteri maleici etoxilați, $n = 10$ forma H	50,54	53,27	5,72	4,84

sulfosuccinici, s-a făcut cu relația:

$$S_A,\ \% = \frac{V_T \times m \times C_b \times M \times 100}{V_p \times 1000 \times a} \qquad (1)$$

în care:

V_T este volum titrant cationic, ml;
m — molaritatea, titrantului;
C_b — capacitatea balonului cotat;
M — masa moleculară a anionicului;
V_p — volumul probei de analizat, ml;
a — masa probei de analizat, g

Prin metodele menționate au fost analizate și produse industriale (*D*, *E* și *F*) pe bază de monoesteri maleici, cu grade diferite de etoxilare (tabelul 2, fig. 5). Ca indicator în titrarea antagonistă în acest caz s-a folosit timolftaleină.

Din tabelul 2 se constată că ambele procedee de titrare pot fi utilizate pentru determinarea conținutului de substanță activă.

În formula de calcul al conținutului procentual de substanță activă (1) intervine masa moleculară a produsului, și calcularea acesteia, pentru un grad de etoxilare mediu, introduce erori. Acestea pot influența asupra preciziei rezultatelor analizei, cu atît mai mult cu cît se are de a face cu amestecuri de substanță anionactivă cu substanță neionică etoxilată, masa moleculară fiind calculată ca medie ponderală.

Prezența stearinei etoxilate în compoziția produselor *D*, *E*, *F* nu impiedică, însă, determinarea conținutului de substanță anionactivă din produs, ceea ce confirmă datele din literatură [5].

În cazul produsului industrial *F*, pe bază de monoester maleic C_{16} $n = 10$, forma H (tabelul 2), răspunsul electrodului membrană lichidă sensibil la substanțe tensioactive nu este corespunzător, datorită *p*H-ului puternic acid al soluției de analizat (*p*H < 1).

Concluzii

Din analiza datelor experimentale obținute pentru determinarea conținutului de substanță activă prin titrare antagonistă în două faze, în prezență de amestec de indicatori albastru de metilen - eosină sau în prezență de timolftaleină, sau prin detectarea punctului de echivalență potențiometric, se constată că rezultatele obținute concordă în limita erorilor experimentale, cu excepția monoesterului maleic etoxilat $n = 10$, forma acidă. În acest caz, electrodul membrană lichidă, sensibil la substanțe tensioactive, utilizat nu este indicat pentru titrare.

Se menționează că, deși electrodul membrană lichidă sensibil la substanțe tensioactive a fost construit pentru analiza unor substanțe anionactive de tip sulfat și diester sulfosuccinic, s-a extins domeniul de aplicabilitate și la monoesteri sulfosuccinici și maleici etoxilați, cu rezultate concordante comparativ cu cele obținute prin metoda titrării antagoniste cu amestec de indicatori.

De remarcat faptul că răspunsul electrodului în timpul titrării potențiometrice a produselor de tip monoester, în special monoesteri maleici, este mai îndelungat, de circa 15 min.

Explicația posibilă a răspunsului întîrziat al electrodului utilizat constă în diferența de structură între substanța tensioactivă din membrana electrodului și substanța tensioactivă din proba de analizat.

Față de metoda titrării antagoniste în prezența de indicatori, metoda potențiometrică prezintă avantajul că se poate aplica la produse colorate, elimină eroarea subiectivă de la aprecierea virajului indicatorului și eroarea sistematică pozitivă a titrării în două faze.

În plus, prin titrare potențiometrică se elimină necesitatea utilizării unor indicatori caracteristici, în funcție de un domeniu de *p*H îngust.

Bibliografie

1. EPTON, S. R., Nature, **160**, 1947, p. 795
2. ROSEN, M. și GOLDSMITH, H. Systematic Analysis of Surface Active Agents, Willey – ,Interscience, 1972
3. WICKBOLD, R., Die Analitik der Tenside", Chemische Werke Hüls. A.G. 1976, p. 16.
4. HEINERTH, E., ,,Anionic Surfactants Chemical Analysis" Cross J. T.D. (editor), cap 6., Dekker, New - York, 1977.
5. REID, V. W., LONGMAN, G. F. și HEINERTH, E., Tenside **4**, nr. **9** 1967, p. 292
6. HOUSE, R. și DARRAGH, J. L., Anal, Chem, **26**, 1954, p. 1 492.
7. LEW, H. Y., J. Amer. Oil Chem. Soc., **41**, 1964, p. 297.
8. LINDNER, K., ,Tenside — Textilhilfsmittel-Waschrohstoffe, Wissenschaftliche Verlag., Stuttgart, vol 1, 1964, p. 1914.
9. * * * STAS 11195/1979.
10. BĂDOIU, L. și DINCĂ, V., Parf. Cosm. Sav. France **1**, nr. 4, 1971. p. 216.
11. LONGMAN, G. F., Talanta, **22**, 1975, p. 621.
12. FOGG, A. G. și PATHAN, A. S., Anal. Chim. Acta **70**, 1974, p. 417.
13. POPA, G., GEAFAR, B. și LUCA, C., Rev. Chim., (București), **25**, nr. 9, p. 748.
14. POPA, G., GEAFAR, B. și LUCA, C., Rev. Chim., (București), **26**, nr. 6, 1975. p. 512.
15. CIOCAN, N. și ANGHEL, D. F. Tenside Detergents, **13**, nr. 4, 1976. p. 188.
16. CIOCAN, N., și ANGHEL, D. G., Analytical Letters, **9**, nr. 8, 1976. p. 705.
17. ANGHEL, D. F. și CIOCAN, N., Anal. Letters, **10**, 1977, p. 423.
18. ANGHEL, D. F., POPESCU, G. și CIOCAN, N., Mickrochim. Acta, **2**, 1977, p. 639.
19. ANGHEL, D. F., POPESCU, G. și LÖWY, D. Rev. Chim. (București), **34**, nr. 12, 1983, p. 1 106.

Intrat în redacție: 9.IV.1984

DAN F. ANGHEL
PAK U SĂP
CONSTANTIN LUCA

Electrozi selectivi la ionul de calciu pe bază de dialchilpoli-oxietilenfosfaţi

C.Z.: 621.3.032.2: 546.41

Dihexadecilpolioxietilenfosfaţi cu grade de etoxilare egale cu 3 şi, respectiv, 6 au fost folosiţi ca substanţă activă în electrozii cu matrice de policlorură de vinil selectivi la ionul de calciu. Plastifianţii întrebuinţaţi au fost dioctilftalatul şi triamilfosfatul. Dintre aceştia, numai triamilfosfatul a condus la realizarea unor electrozi cu proprietăţi corespunzătoare. Electrodul pe bază de dihexadeciltrioxietilenfosfat este superior în privinţa funcţiei electrodice celui care conţine dihexadecilhexaoxietilenfosfat. Domeniul de pH util este cuprins între 3 şi 12. Selectivitatea faţă de ionii metalelor alcaline este bună ($k_{Ca,M} \leqslant 10^{-4}$), *însă cationii bivalenţi interferă* ($k_{Ca,M} \sim 10^{-1}$).

Dihexadecylpolyoxyethylenephosphates with ethoxylation degrees of 3 and 6, respectively, were used as active ingredient for polyvinylchloride matrix calcium ion-selective electrodes. The plastifiers were dioctylphthalate and triamylphosphate, but only the last one led to suitable electroactive membranes. Dihexadecyltrioxyethylenephosphate eletrode had better behaviour with respect to useful activity range and slope than the dihexadecylhexaoxyethylenephosphate one. The useful pH range was between 3 and 12. Selectivity towards alkali metal ions was good ($k_{Ca,M} \leqslant 10^{-4}$), *but poor with respect to divalent cations* ($k_{Ca,M} \sim 10^{-1}$).

Дигексадецилполиоксиэтиленфосфаты со степенью этоксилирования 3, соответственно 6 были использованы как активное вещество в электродах с полихлорвиниловой матрицей, селективных для иона кальция. Применявшиеся пластификаторы были диоктилфталат и триамилфосфат. Из них только триамилфосфат приводил к получению электродов с удовлетворительными свойствами. Электрод на основе тригексадецилтриоксиэтиленфосфата лучше в отношении электродной функции чем тот который содержит дигексадецилгексиэтиленфосфат. Полезный интервал pH лежит между 3 и 12. Селективность по отношению к ионам щелочных металлов хорошая ($\kappa_{Ca,M} \leqslant 10^{-4}$), *но двухвалетные катионы интерферируют* ($\kappa_{Ca,M} \sim 10^{-1}$).

După cum este cunoscut, primul electrod comercial selectiv la ionul de calciu avea drept specie electroactivă di-*n*-decilfosfatul de calciu, dizolvat în di-*n*-octilfenilfosfonat [1, 2]. Realizarea acestui electrod a condus la renunţarea la sistemele mai puţin eficiente bazate pe teoniltrifluoroacetonă/tributilfosfat [3, 4]. Performanţele deosebite ale di-*n*-decilfosfatului de calciu au făcut ca pentru multă vreme acesta să fie singurul compus folosit ca substanţă activă în sensorii pentru calciu. Astfel, în afara electrozilor cu membrană lichidă, au fost realizaţi microelectrozi [5], electrozi cu matrice de policlorură de vinil (PVC) [6, 7] şi electrozi cu fir acoperit [8]. Principalul inconvenient al acestor sensori consta, însă, în intervalul îngust de *p*H (de la aproximativ 5,5 la 9) în care ei erau utilizabili. Încercările de îmbunătăţire a parametrilor operaţionali ai electrozilor au condus la sinteza unor noi substanţe active, cum este de exemplu, dioctilfenilfosfatul [9—13] sau transportorii neutri, dintre care se amintesc N,N'-di[(11-etoxicarbonil) [undecil]-N,N'-4,5-tetrametilbutil-3, 6-di-oxooctan diamida [14—21] şi 2,3-dimetil-7, 19-dibenzil-7, 19-diazo-1, 4, 10, 13, 16-pentaoxocicloheneicosan-6, 20-diamida [22]. De asemenea, au fost propuşi sensori bazaţi pe compusul rezultat în urma complexării ionilor de calciu cu polipropilenglicolul, în prezenţa tetrafenilboratului [23]. Cu toate acestea, nu s-au obţinut progrese remarcabile în privinţa extinderii domeniului de *p*H util al electrozilor.

Una dintre căile posibile de mărire a selectivităţii faţă de ionii de hidrogen a electrozilor calciu-selectivi o constituie creşterea caracterului electrofil al dialchilfosfatului [9]. Aceasta se poate realiza prin micşorarea catenei hidrocarbonate, însă are repercusiuni negative asupra selectivităţii electrodului faţă de ionii

Dr. chim. DAN F. ANGHEL şi prof. dr. doc. CONSTANTIN LUCA, ICECHIM-Bucureşti, Centrul de Chimie Fizică.
Ing. PAK U SĂP, Republica Populară Democrată Coreeană.

metalelor alcaline şi alcalino-pămîntoase [24]. O altă posibilitate, testată pentru prima dată în cadrul acestui studiu, o constituie introducerea unor punţi oxietilenice în lanţul hidrofob al alchilfosfatului. În acest scop, s-au folosit dialchilpolioxietilenfosfaţii cu radical alchil compus din 16 atomi de carbon şi grade de etoxilare egale cu 3 şi, respectiv, 6.

I. Partea experimentală

1. *Reactivi*

Toţi reactivii folosiţi în cadrul lucrării au fost de puritate analitică. Soluţiile au fost preparate cu apă distilată.

2. *Aparatură*

Determinările potenţiometrice au fost efectuate cu ajutorul unui *p*H-metru digital model *p*H-100, realizat în ţară. Electrodul de referinţă folosit a fost cel de calomel saturat. Soluţiile au fost agitate magnetic.

Electrodul calciu-selectiv întrebuinţat a fost cu matrice de PVC. Pentru aceasta, s-a preparat o soluţie de 2,8% PVC în tetrahidrofuran. Polimerul a fost plastifiat în proporţie de 40, 60 şi, respectiv, 80% gr. Plastifianţii folosiţi au fost tri-*n*-amilfosfatul şi dioctilftalatul, primul fiind preparat şi purificat în laborator conform procedurii cunoscute [25]. Înainte de introducerea substanţei active, s-a procedat la alegerea membranei cu proprietăţi mecanice optime. În acest scop, au fost testate proprietăţile epruvetelor obţinute prin evaporarea solventului din 5 ml soluţie, depusă într-un pahar de 50 ml, deasupra unui strat de mercur. Rezultate bune au dat numai membranele plastifiate în proporţie de 60%. La concentraţii mai mici sau mai mari de plastifiant, membranele sînt fie prea rigide, fie prea elastice şi au rezistenţă mecanică scăzută.

După stabilirea proporţiei optime de plastifiant, s-a trecut la realizarea membranei selective la ionul de calciu. Pentru aceasta, s-a variat cantitatea de substanţă activă între 20 şi 36% faţă de polimer. Substanţa activă a fost constituită din dihexadecilpolioxietilenfosfat de calciu cu grad de etoxilare egal cu 3 şi, respectiv, 6. Aceasta a fost separată din produsul obţinut de la Întreprinderea de Detergenţi-Timişoara şi care conţine, în afară de dialchilpolioxietilenfosfat, compusul mono- şi trialchilat, alcool gras etoxilat, polietilenglicol etc. Separarea s-a realizat în mai multe etape, conform metodei lui Moody şi Thomas [26, 27]. Pentru aceasta, produsul acid este dizolvat în metanol şi convertit la sarea de calciu respectivă. Precipitatul obţinut, care conţine mono- şi dialchilpolioxietilenfosfaţii, este separat prin filtrare de restul produşilor de reacţie. Precipitatul se spală cantitativ cu apă distilată şi cu metanol şi, prin tratare cu acid clorhidric 6M, este trecut din nou în forma acidă, solubilă în benzen. Separarea monoesterului de diester s-a făcut prin extracţii succesive cu etilenglicol, diesterul rămînînd în stratul benzenic. După evaporarea solventului, forma acidă a diesterului se dizolvă în metanol şi se trece în sare de calciu prin tratare cu soluţie de hidroxid de calciu.

Electrodul realizat a fost asemănător cu cel descris anterior de Moody şi Thomas [28], cu singura deosebire că electrodul intern de referinţă a fost cel de calomel saturat Radiometer K401. La acesta s-a ataşat, prin presare, un tubuşor din PVC, avînd fixată la unul din capete membrana calciu-selectivă. Soluţia internă de referinţă a fost de clorură de calciu. Concentraţia ei a variat între 10^{-1} şi 10^{-4} M.

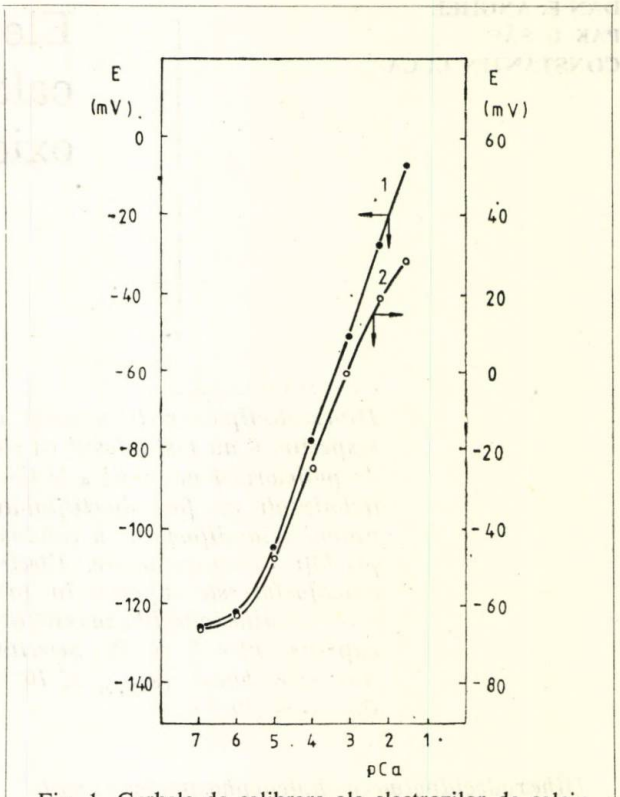


Fig. 1. Curbele de calibrare ale electrozilor de calciu selectivi:
1 — electrodul pe bază de dihexadeciltrioxiotilenfosfat; *2* — electrodul pe bază de dihexadecilhexaorietilenfosfat.

Înainte de determinare, electrozii au fost condiţionaţi în soluţie de $CaCl_2$ 10^{-2} M, timp de 1/2 h, şi apoi spălaţi cu apă distilată.

II. Rezultate şi discuţii

1. *Funcţia electrodică*

În cadrul electrozilor calciu-selectivi realizaţi, membranele plastifiate cu dioctilftalat au dat rezultate nesatisfăcătoare (pante mult sub valoarea teoretică) şi, de aceea, s-a renunţat la ele. Rezultatele prezentate în continuare se vor referi numai la membranele plastifiate cu tri-*n*-amilfosfat. Curbele de calibrare ale electrozilor pe bază de dihexadeciltrioxietilenfosfat şi, respectiv, dihexadecilhexaoxietilenfosfat sînt prezentate în figura 1.

Pantele porţiunilor lineare ale curbelor de calibrare au fost calculate cu ajutorul metodei celor mai mici pătrate, fiind egale cu 28,2 şi, respectiv, 26,0 mV/decadă. În ambele cazuri, coeficientul de regresie a fost egal cu 0,999. Limita de detecţie a electrozilor este situată la aproximativ 10^{-6} M Ca^{2+}.

După cum reiese din rezultatele prezentate în figura 1, creşterea gradului de etoxilare a eterfosfatului

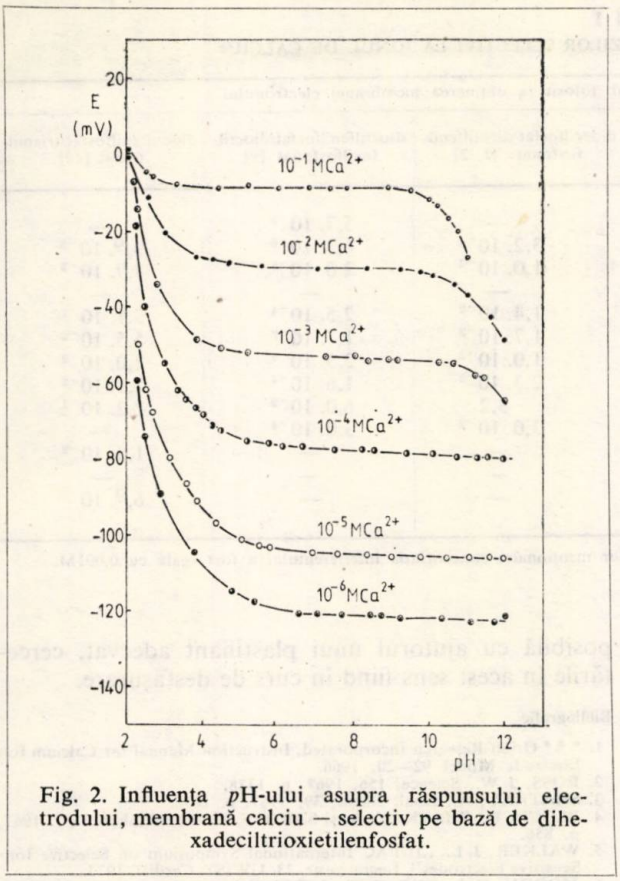


Fig. 2. Influenţa *p*H-ului asupra răspunsului electrodului, membrană calciu — selectiv pe bază de dihexadeciltrioxietilenfosfat.

conduce la scăderea pantei electrodului selectiv la ionul de calciu. În plus, la concentraţii mari de calciu, se înregistrează o scădere a potenţialului electrodului, scădere care ar putea fi atribuită unei complexări posibile a ionilor metalici de către lanţul polioxietilenic al substanţei active.

2. *Timpul de răspuns, stabilitatea şi durata de întrebuinţare a electrodului*

Caracteristicile de răspuns ale electrozilor au fost determinate prin introducerea lor în soluţii de clorură de calciu de diferite concentraţii şi înregistrarea f.e.m. în funcţie de timp. Pentru toţi electrozii testaţi, răspunsul a fost practic instantaneu. Indiferent de valoarea concentraţiei, timpul de răspuns pentru obţinerea unui potenţial egal cu 90% din valoarea finală nu a fost mai mare de 30 s.

Stabilitatea în timp a potenţialului electrozilor a fost bună, diferenţele înregistrate de la o zi la alta în curbele de calibrare fiind mai mici de ± 1 mV.

Electrozii au fost testaţi timp de 4 luni, perioadă în care performanţele lor au rămas neschimbate. În cazul deteriorării, membrana poate fi uşor înlocuită cu una nouă.

3. *Efectul pH-ului*

Influenţa exercitată de *p*H asupra răspunsului electrozilor calciu-selectivi a fost determinată prin măsurători de potenţial, efectuate la 6 niveluri diferite de calciu din soluţie. Modificarea *p*H-ului la valoarea dorită s-a făcut cu soluţii diluate de HCl şi NaOH. Determinările de potenţial s-au făcut numai după stabilirea în prealabil a *p*H-ului. Rezultatele obţinute sînt prezentate în figurile 2 şi 3.

Alura curbelor este dependentă de concentraţia ionilor de calciu din soluţie. La concentraţii mari (10^{-1} şi 10^{-2} M) răspunsul electrodului pe bază de dihexadecilhexaoxietilenfosfat este independent de *p*H în intervalul 3—11. La concentraţii mai mici, domeniul de *p*H util se îngustează. De exemplu, la 10^{-5} M Ca^{2+} el este cuprins între 4,5 şi 10,5. Pentru electrodul care are ca substanţă activă dihexadecitrioxietilenfosfatul de calciu, pe măsură ce concentraţia calciului din probă scade, se înregistrează o deplasare a domeniului de *p*H util. Astfel, la 10^{-1} M, acest domeniu este cuprins între 3 şi 10, pentru ca la 10^{-5} M Ca^{2+} să fie situat între 5 şi 12.

Modificarea caracterului electrofil al dialchilfosfaţilor, prin introducerea unor punţi oxietilenice în radicalul hidrofob, conduce deci la extinderea, între 3 şi 12, a domeniului de *p*H util al electrozilor calciu-selectivi. Din comportarea electrozilor în funcţie de *p*H se poate trage concluzia că există totuşi un grad optim de etoxilare a eterfosfaţilor folosiţi pentru electrozii membrană calciu-selectivi. Pentru di-hexadecilfosfat, el este egal cu 3.

4. *Selectivitatea electrodului*

Coeficienţii de selectivitate ai electrozilor calciu-selectivi au fost determinaţi prin metoda interferenţei fixe. În cadrul acestei metode, se măsoară f.e.m. a unei celule conţinînd electrodul ion-selectiv şi pe cel de referinţă, în soluţii în care concentraţia interferentului este menţinută constant, iar concentraţia ionului principal este variată în mod continuu. În afara cazurilor menţionate, concentraţia ionului interferent a fost egală cu 10^{-3} M. În tabelul 1 sînt prezentate rezultatele obţinute şi de asemenea sînt daţi coeficienţii de selectivitate ai unor electrozi calciu-selectivi, cum ar fi electrodul comercial Orion [1], precum şi

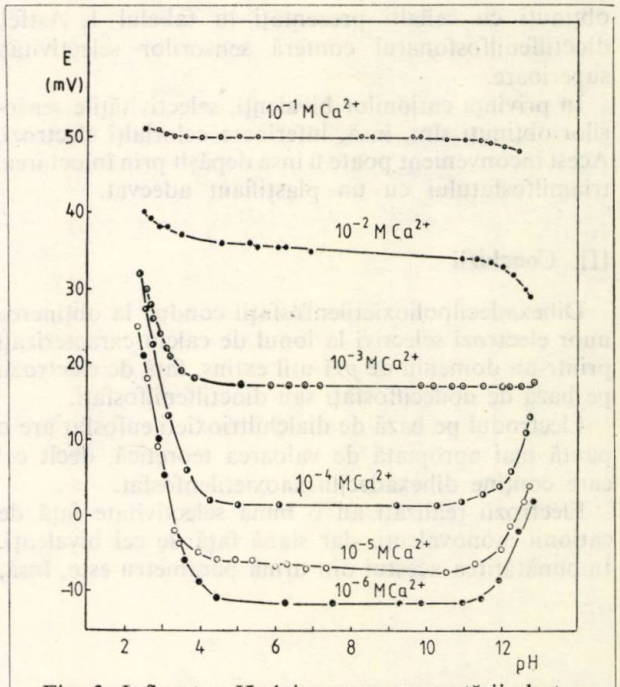


Fig. 3. Influenţa *p*H-ului asupra comportării electrodului membrană calciu-selectiv pe bază de dihexadecilhexaoxietilenfosfat.

Tabelul 1

COEFICIENŢII DE SELECTIVITATE AI ELECTROZILOR SELECTIVI LA IONUL DE CALCIU*

Ionul interferent	Substanţa activă şi pflastifiantul folosit la obţinerea membranei electrodului				
	dihexadeciltrioxietilenfosfat/ triamilfosfat	dihexadecilhexaoxietilen-fosfat/triamilfosfat	didecilfosfat/dioctilfenil-fosfonat [1, 2]	dioctilfenilfosfat/dioctil-fenilfosfonat [9]	dioctilfenilfosfat/triamil-fosfat [12]
Li^+	$4{,}9.\ 10^{-4}$**	$8{,}7.\ 10^{-6}$	—	$5{,}7.\ 10^{-5}$	—
Na^+	$4{,}2.\ 10^{-4}$***	$8{,}7.\ 10^{-5}$	$3{,}2.\ 10^{-4}$	$6{,}3.\ 10^{-6}$	$9{,}9.\ 10^{-3}$
K^+	$6{,}9.\ 10^{-4}$	$5{,}8.\ 10^{-5}$	$1{,}0.\ 10^{-4}$	$2{,}0.\ 10^{-6}$	$8{,}9.\ 10^{-3}$
NH_4^+	$2{,}5.\ 10^{-3}$***	$1{,}4.\ 10^{-4}$	—	—	—
Mg^{++}	$2{,}0.\ 10^{-1}$	$4{,}6.\ 10^{-1}$	$1{,}4.\ 10^{-2}$	$2{,}5.\ 10^{-4}$	$3{,}1.\ 10^{-2}$
Sr^{++}	$3{,}0.\ 10^{-1}$	$1{,}9.\ 10^{-1}$	$1{,}7.\ 10^{-2}$	$1{,}7.\ 10^{-2}$	$5{,}5.\ 10^{-2}$
Ba^{++}	$9{,}5.\ 10^{-2}$	$2{,}4.\ 10^{-1}$	$1{,}0.\ 10^{-2}$	$2{,}5.\ 10^{-4}$	$2{,}0.\ 10^{-2}$
Cu^{++}	$2{,}4.\ 10^{-1}$	$2{,}3.\ 10^{-1}$	$2{,}3.\ 10^{-1}$	$1{,}6.\ 10^{-4}$	$2{,}1.\ 10^{-2}$
Zn^{++}	$4{,}0.\ 10^{-1}$	$2{,}2.\ 10^{-1}$	3,2	$6{,}0.\ 10^{-2}$	$2{,}2.\ 10^{-1}$
Cd^{++}	$1{,}3.\ 10^{+1}$	$2{,}4.\ 10^{-1}$	$3{,}0.\ 10^{-2}$	$3{,}0.\ 10^{-4}$	—
Ni^{++}	$2{,}3.\ 10^{-1}$	$2{,}3.\ 10^{-1}$	—	—	$1{,}8.\ 10^{-2}$
Pb^{++}	$2{,}5.\ 10^{-1}$	$2{,}7.\ 10^{-1}$	—	—	—
Mn^{++}	—	—	—	—	$6{,}9.\ 10^{-2}$

* Pentru electrozii pe bază de dihexadecilpolioxietilenfosfaţi, în afara cazurilor menţionate, concentraţia interferentului a fost egală cu 0,001M.
* * Concentraţia interferentului a fost egală cu 0,008M.
* * * Concentraţia interferentului a fost egală cu 0,01M.

cei realizaţi de Ruzicka şi colaboratorii [9] şi de Moody şi Thomas [12]. Pentru electrozii pe bază de eterfosfat, se constată o creştere a selectivităţii faţă de cationii monovalenţi odată cu gradul de etoxilare. În privinţa selectivităţii faţă de ionii de sodiu şi potasiu, electrozii realizaţi sînt egali sau chiar superiori celui comercializat de firma Orion. Electrodul propus de Ruzicka şi colaboratorii [9] este, însă, mult mai selectiv, fapt care poate fi explicat atît prin natura diferită a substanţei active (dioctilfenilfosfat de calciu), cît şi a plastifiantului folosit (dioctilfenilfosfonat).

După cum se ştie, în afară de substanţa activă, plastifiantul are o influenţă majoră asupra selectivităţii electrozilor calciu-selectivi [11]. Acest lucru este evident în cazul de faţă, dacă se compară electrozii obţinuţi cu ceilalţi prezentaţi în tabelul 1. Astfel, dioctilfenilfosfonatul conferă sensorilor selectivităţi superioare.

În privinţa cationilor bivalenţi, selectivităţile sensorilor obţinuţi sînt, însă, inferioare celorlalţi electrozi. Acest inconvenient poate fi însă depăşit prin înlocuirea. triamilfosfatului cu un plastifiant adecvat.

III. Concluzii

Dihexadecilpolioxietilenfosfaţii conduc la obţinerea unor electrozi selectivi la ionul de calciu caracterizaţi printr-un domeniu de *p*H util extins, faţă de electrozii pe bază de dodecilfosfaţi sau dioctilfenilfosfaţi.

Electrodul pe bază de dialchiltrioxietilenfosfat are o pantă mai apropiată de valoarea teoretică, decît cel care conţine dihexadecilhexaoxietilenfosfat.

Electrozii realizaţi au o bună selectivitate faţă de cationii monovalenţi, dar slabă faţă de cei bivalenţi. Îmbunătăţirea acestui din urmă parametru este, însă, posibilă cu ajutorul unui plastifiant adecvat, cercetările în acest sens fiind în curs de desfăşurare.

Bibliografie

1. * * * Orion Research Incorporated, Instruction Manual for Calcium Ion Electrode Model 92—20, 1966.
2. ROSS, J. W., Science, 156, 1967, p. 1378.
3. SHATKAY, A., Anal. Chem., **39**, 1967, p. 1056.
4. BLOCH, R., SHATKAY, A. şi SAROFF, H. A.,, Biophys. J., **7**, 1967, p. 856.
5. WALKER, J. L., ,,IUPAC International Symposium on Selective Ion-Sensitive Electrodes", Lucrarea nr. 23. UWIST, Cardiff, 1973.
6. MOODY, G. J., OKE, R. B. şi THOMAS, J.D.R., Analyst, **95**, 1970, p. 910.
7. GRIFFITHS, G. H., MOODY, G. J. şi THOMAS, J.D.R., Analyst, **97**, 1972, p. 420.
8. CATTRALL, R. W. şi FREISER, H., Anal. Chem., **43**, 1971, p. 1905.
9. RUZICKA, J., HANSEN, E. H. şi TJELL, J. C., Anal. Chim.Acta, **67**, 1973, p. 155.
10. BROWN, H. M., PEMBERTON, J. P. şi OWEN, J. D., Anal. Chim. Acta, **85**, 1976, p. 261.
11. BIRCH, B., CRAGGS, A., MOODY, G. J. şi THOMAS, J.D.R., ,,Ion-Selective Electrodes", (Ed. E.), Pungor, Akademiai Kiadó, Budapesta, 1978, p. 335.
12. MOODY, G. J., NASSORY, N. S. şi THOMAS, J.D.R., Analyst, **103**, 1978, p. 68.
13. KEIL, L., MOODY, G. J. şi THOMAS, J.D.R., Anal. Chim. Acta, **96**, 1978, p. 171.
14. AMMANN, D., PRETSCH, E. şi SIMON, W., Tetrahedron Letters, **24**, 1972, p. 2 473.
15. AMMANN, D., PRETSCH, E. şi SIMON, W., Anal. Letters, **5**, 1972, p. 843.
16. FIEDLER, U., Anal. Chim.Acta, **89**, 1977, p. 111.
17. AMMANN, D., PRETSCH, E. şi SIMON, W., Helv. Chim. Acta, **56**, 1973, p. 1780.
18. AMMANN, D., GÜGGI, M., PRETSCH, E. şi SIMON, W., Anal. etters. **8**, 1975, p. 709.
19. OEHME, M., KESSLER, M. şi SIMON, W., Chim, **30**, 1976, p. 204.
20. TSIEN, R. Y. şi RINK, T. J., J. Neurosci. Methods, **4**, 1981, p. 73.
21. O'DOHERTY, J. şi STARK, J. R., ,,Ion-Selective Microelectrodes Their Use in Excitable Tissues", (Ed. Sykova, E., Huik, P. şi Vyklicky, L.) Plenum Press, New York, 1981, p. 91.
22. PETRANEK, J. şi RYBA, O., Anal. Chim. Acta, **128**, 1981, p. 129.
23. JABER, A.M.Y., MOODY, G. J. şi THOMAS, J.D.R., Analyst, **102**, 1977, p. 943.
24. CRAGGS, A., KEIL, L., MOODY, G. J. şi THOMAS, J.D.R., Talanta, **22**, 1975, p. 907.
25. BLATT, A. H., ,,Organic Syntheses", **2**, John Wiley and Sons Inc., New York, 1957, p. 109.
26. GRIFFITHS, G. H., MOODY, G. J. şi THOMAS, J.D.R., J. Inorg. Nucl. Chem., **34**, 1972, 3043.
27. CRAGGS, A., DELDUCA, P. G., KEIL, L., KEY, B. J., MOODY, G. J. şi THOMAS, J.D.R., J. Inorg. Nucl. Chem., **40**, 1978, p. 1483.,
28. MOODY, G. J. şi THOMAS, J.D.R. Ion-Selective Electrode Rev.. **1**, 1979, p. 3.

Intrat în redacţie: 18.VII.1984

IULIANA VARTIRES
NICOLAE D. TOTIR
ION TĂNASE

Determinarea microcantităților de argint din reactivi de înaltă puritate prin metode electrochimice

C.Z.: 543.061:669.22

S-a stabilit o nouă metodă de dozare a argintului prin metode electrochimice în domeniul 10^{-7} M, folosindu-se electrodul de cărbune sticlos.

A new method for silver determination by electrochemical path in the concentration range 10^{-7} M by using glassy carbon electrode has been established.

Был разработан новый способ дозировки серебра электрохимическими методами в области 10^{-7} М с применением электрода из отекловидного угля.

Potențialele standard ale sistemelor Ag^+/Ag și Hg^{2+}/Hg sînt foarte apropiate, iar electrodepunerea argintului pe mercur are loc, de obicei, la potențiale mai electropozitive decît cele corespunzătoare oxidării mercurului. Reducerea ionului Ag^+ este posibilă în toate mediile de electroliți indiferenți, concentrațiile mici de argint putînd fi determinate și în soluții care conțin ioni de halogen [1]. Prin urmare, pentru dozarea argintului prin voltametrie de stripping este exclusă posibilitatea utilizării electrozilor de mercur, putînd fi folosiți numai electrozii din platină, aur sau grafit, pe care argintul se depune la potențiale cuprinse între 0 și 0,3 V (față de electrodul de calomel saturat), iar picurile anodice de dizolvare apar în domeniul de potențial +0,3 — +0,4 V [2].

Utilizarea unui electrod din platină netratată pentru dozarea argintului poate conduce la erori, datorită depășirii cantității de electricitate strict necesare depunerii și dizolvării argintului, [3—5], din cauza fenomenelor de reducere și oxidare a platinei, ce decurg în paralel cu formarea sau dizolvarea depozitului de argint.

Tehnicile de prelucrare chimică a electrozilor solizi au fost studiate în detaliu [5], rezultînd că valori satisfăcătoare au fost obținute numai atunci cînd s-a utilizat un tratament combinat, chimic și electrochimic [6].

Pentru extinderea metodei la concentrații scăzute (10^{-8} — 10^{-10} M), s-a aplicat tehnica electrodului rotitor din platină [7], utilizînd calea microcoulometrică. Această tehnică este folosită, în special, la determinarea argintului în amestecuri complexe de minereuri, compuși de uraniu, plumb și substanțe organice [7].

În literatura de specialitate, cele mai multe publicații indică rezultate mai bune la dozarea argintului cînd se utilizează electrozi staționari sau disc rotitor din cărbune sau din grafit [9—11].

În privința electrolitului indiferent, amestecul de NH_4OH 0,01 M + NH_4NO_3 0,01 M este citat [10] pentru o foarte bună selectivitate, iar pentru dozări în domeniul 10^{-9} M este indicată soluția de KSCN 0,05 M [3]. Un procedeu ajutător, în vederea îmbunătățirii selectivității și evitarea interferențelor, îl constituie utilizarea în cursul analizei a doi electroliți indiferenți: unul pentru etapa de electrodepunere, celălalt pentru etapa de dizolvare. O astfel de tehnică este citată în cazul dozării argintului în prezența cuprului pentru raporturi Ag/Cu de 1/100 și 1/1000, utilizînd pentru etapa de dizolvare anodică amestecul NH_4OH + NH_4NO_3 iar pentru etapa de electrodepunere amestecul KNO_3 + HNO_3[12].

În lucrarea de față sînt prezentate rezultatele obținute în vederea elaborării metodei de dozare a argintului din reactivi de uz electronic.

Partea experimentală

Măsurătorile prin voltametrie în curent alternativ și prin voltametrie de stripping anodic au fost efectuate cu ajutorul unui ansamblu polarografic de producție Tacussel, tip PRG3. Pentru măsurătorile în curent alternativ sinusoidal s-a utilizat o celulă cu trei electrozi, confecționată din sticlă, și prevăzută cu manta de termostatare, de producție Tacussel, tip RM 06, iar pentru măsurătorile prin voltametrie de stripping anodic s-a utilizat o celulă cu trei electrozi, confecționată din teflon.

Drept electrozi de lucru au fost utilizați pentru măsurătorile în curent alternativ sinusoidal un electrod staționar din aur sau un electrod staționar din platină, iar pentru măsurătorile prin voltametrie de stripping anodic s-a folosit un electrod staționar din cărbune sticlos. Electrodul de referință a fost un electrod de calomel saturat, iar ca electrod auxiliar s-a utilizat un electrod spiralat din platină.

Dr. chim. IULIANA VARTIRES, dr. chim. NICOLAE D. TOTIR și dr. Chim. ION TĂNASE, ICECHIM — București. Centrul de Chimie Fizică.

Toate substanţele utilizate au fost de înaltă puritate, tip Aristar — BDH sau tip p.a. Anala R — BDH, iar apa folosită pentru prepararea soluţiilor şi clătirea sticlăriei de lucru a fost tetradistilată, ultima distilare fiind efectuată într-o instalaţie din cuarţ. Măsurătorile au fost efectuate în condiţii strict controlate de temperatură la $25 \pm 0{,}1°C$.

Rezultate şi discuţii

Dificultăţile întîmpinate la analiza microcantităţilor de argint prin metode electrochimice sînt multiple, iar pentru depăşirea lor este necesară, în primul rînd, alegerea electrolitului indiferent cel mai potrivit, cît şi a unui electrod de lucru corespunzător.

Avîndu-se în vedere foarte buna selectivitate şi sensibilitate pe care o conferă, la determinarea microcantităţilor de argint, în prezenta lucrare, s-a optat pentru amestecul NH_4NO_3 0,2 M + NH_4OH 0,2 M ca electrolit indiferent pentru determinările prin voltametrie de stripping anodic şi la $NaNO_3$ 0,1 M pentru determinările prin voltametrie în curent alternativ.

Pentru alegerea electrodului de lucru cel mai potrivit, au fost testaţi trei electrozi solizi diferiţi, măsurătorile efectuîndu-se prin voltametrie în curent alternativ sinusoidal şi voltametrie de stripping anodic.

În figura 1 sînt prezentate voltamogramele în curent alternativ sinusoidal obţinute pentru reducerea ionului Ag^+, utilizînd drept electrod de lucru un electrod de platină în $NaNO_3$ 0,1 M electrolit indiferent, iar ca electrod de referinţă un electrod saturat de calomel. Aşa cum rezultă şi din figură, posibilităţile metodei sînt reduse, obţinîndu-se voltamograme măsurabile numai la concentraţii mai mari de $1 \cdot 10^{-4}$ M. Se poate observa că odată cu creşterea concentraţiei argintului se produce o deplasare a potenţialului corespunzător curentului maxim către valori mai negative, ceea ce indică o selectivitate scăzută.

Voltamogramele în curent alternativ obţinute pentru reducerea ionului Ag^+ în $NaNO_3$ 0,1 M, utilizînd drept electrod de lucru electrodul de aur, sînt prezentate în figura 2. Şi în acest caz, voltamogramele obţinute nu sînt corespunzătoare analizei microcantităţilor de argint, singura deosebire faţă de cele din

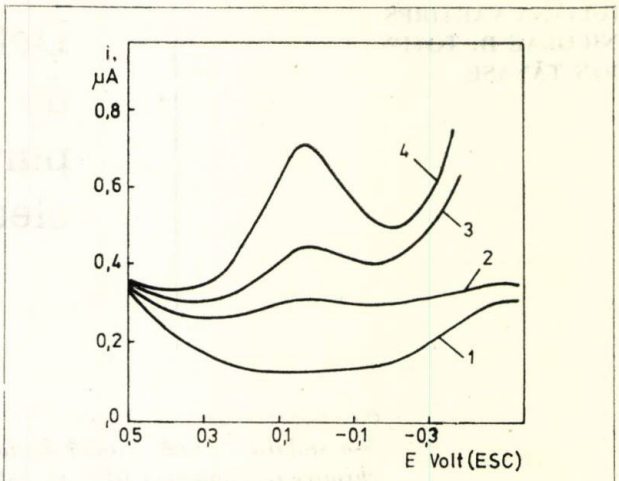


Fig. 2. Voltamogramele în curent alternativ sinusoidal pentru argint obţinute cu un electrod de aur: *1* — electrolit indiferent, $NaNO_3$ 0,1 M; *2* — $1 \cdot 10^{-4}$ M Ag+; *3* — $2{,}5 \cdot 10^{-4}$ M Ag+; *4* — $5 \cdot 10^{-4}$ M Ag+.

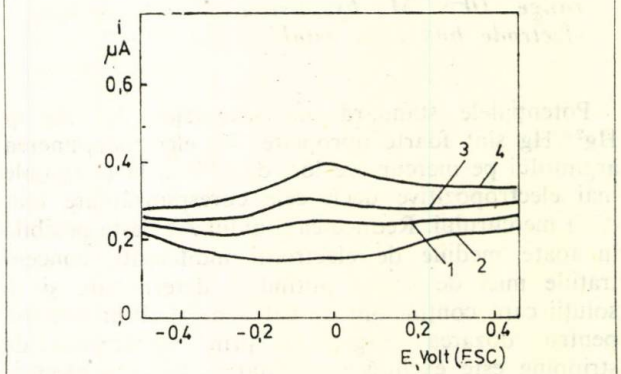


Fig. 3. Voltamogramele de stripping anodic pentru argint obţinute cu un electrod de aur: *1* — electrolit indiferent, $NaNO_3$ 0,1 M; *2* — $5 \cdot 10^{-8}$ M Ag+; *3* — $1 \cdot 10^{-6}$ M Ag+; *4* — $2 \cdot 10^{-6}$ M Ag+.

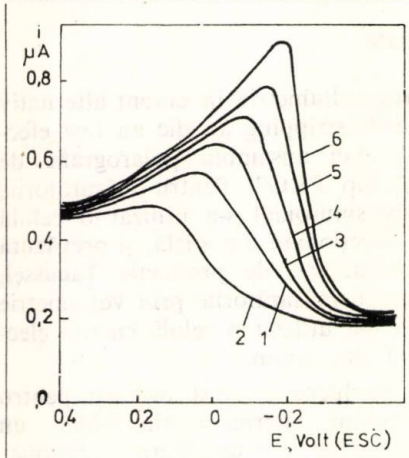


Fig. 1. Voltamogramele în curent alternativ sinusoidal pentru argint obţinute cu un electrod de platină: *1* — electrolit indiferent, $NaNO_3$ 0,1 M; *2* — $1 \cdot 10^{-4}$ M Ag+; *3* — $2 \cdot 10^{-4}$ M Ag+; *4* — $3 \cdot 10^{-4}$ M Ag+; *5* — $4 \cdot 10^{-4}$ M Ag+; *6* — $5 \cdot 10^{-4}$ M Ag+.

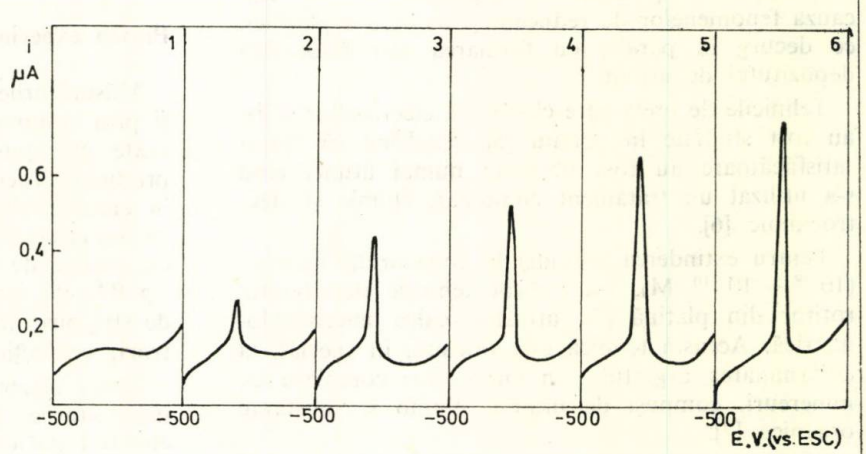


Fig. 4. Voltamogramele de stripping anodic pentru argint obţinute cu un electrod de cărbune vitros: *1* — electrolit indiferent, 0,2 M NH_3 + 0,2 M NH_4NO_3; *2* — $2 \cdot 10^{-7}$ M Ag+; *3* — $4 \cdot 10^{-7}$ M Ag+; *4* — $6 \cdot 10^{-7}$ M Ag+; *5* — $8 \cdot 10^{-7}$ M Ag+; *6* — $1 \cdot 10^{-6}$ M Ag+.

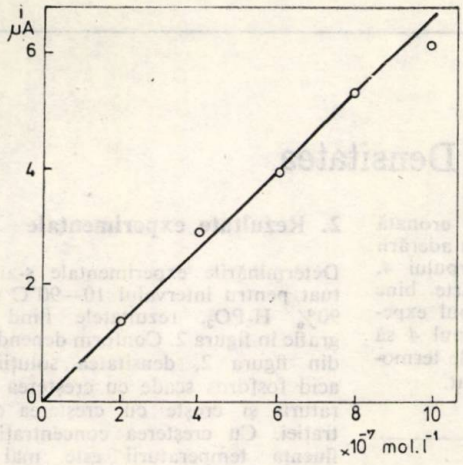


Fig. 5. Graficul de etalonare pentru dozarea argintului prin voltametrie de stripping anodic în domeniul 10^{-7}M.

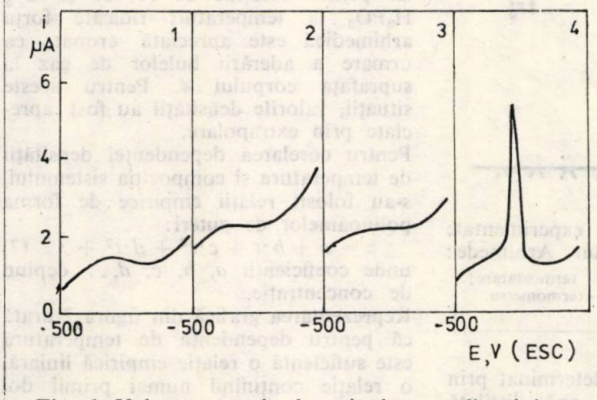


Fig. 6. Voltamogramele de stripping anodic obținute la analiza unor reactivi de uz electronic:
1 — electrolit indiferent, $NaNO_3$ 0,1 M; *2* — acetonă; *3* — acid clorhidric; *4* — $4 \cdot 10^{-7}$ M Ag+.

figura 1 constînd în faptul că nu mai are loc o deplasare a potențialului corespunzător curentului maxim.

Voltamogramele de stripping anodic în curent alternativ sinusoidal pentru argint, obținute în $NaNO_3$ 0,1 M cu un electrod de aur, sînt prezentate în figura 3. Este evident că sînt nereproductibile și slab definite, chiar pentru concentrații de argint de 10^{-4} M.

Rezultate mult mai bune la determinarea microcantităților de argint se obțin prin folosirea ca electrod de lucru a unui electrod din cărbune vitros, iar ca electrolit indiferent a amestecului de NH_4OH 0,2 M + NH_4NO_3 0,2 M, așa cum rezultă și din figurile 4 și 5, pentru domeniul de concentrații 10^{-7} M. În tabelul 1 sînt date valorile curentului maxim de pic pentru voltamogramele prezentate în figura 4.

Tabelul 1

VALORILE CURENTULUI MAXIM DE PIC, i_p, PENTRU DIFERITE CONCENTRAȚII DE ARGINT ÎN DOMENIUL 10^{-7} M, PRIN VOLTAMETRIE DE STRIPPING ANODIC

Nr. crt.	$C_{Ag^+} \cdot 10^{-7}$ M	i_p, A
1	2,0	1,3
2	4,0	3,0
3	6,0	4,0
4	8,0	5,3
5	10,0	6,1

Rezultatele obținute indică buna comportare a electrodului de cărbune vitros, fiind posibilă determinarea argintului cu o sensibilitate suficientă pentru a putea aplica metoda la analiza reactivilor de uz electronic (fig. 5).

Metoda de dozare elaborată pentru argint, folosind voltametria de stripping anodic cu electrod de lucru din cărbune sticlos, iar ca electrolit indiferent amestecul NH_4OH 0,2 M + NH_4NO_3 0,2 M, a fost aplicată la testarea unor reactivi de uz electronic. În figura 6 sînt prezentate voltamogramele de stripping anodic obținute pentru acetonă și acid clorhidric, de unde se poate observa că concentrația urmelor de argint în acești reactivi este mai mică decît $1 \cdot 10^{-7}$ M, în ambele cazuri. Metoda poate fi aplicată la testarea oricărui reactiv de uz electronic.

Concluzii

Ca urmare a cercetărilor efectuate în vederea determinării urmelor de argint prin metode electrochimice, în concluzie, se poate arăta că singurul electrod de lucru capabil să permită dozarea urmelor de argint în domeniul 10^{-7} M cu bune rezultate este electrodul realizat din cărbune sticlos. Utilizarea altor electrozi de lucru solizi, în metoda voltametriei de stripping, nu permite obținerea unei selectivități și sensibilități convenabile pentru dozarea urmelor de argint.

Bibliografie

1. NEEB, R., „Inverse Polarographie und Voltammetrie", Verlag Chemie Gmb. H Weinheim/Bergstr. 1969.
2. NISBET, A. R. și BARD, A. J., J. Electroanalyt. Chem. **6**, 1963, p. 332.
3. BRAININA, Kh. Z., RYGAILO, T. A. și BELYANOKAYA, V. B., Zavodskaya Lab. **29**, 1963, p. 393.
4. RASPAI, G. și MALATENSA, F., J. Electroanalyt. Chem., **27**, 1970, p. 283.
5. SANDOZ, D. P. PECKEMA, R. M., FREUND, H. și MORISON, C. F., Jr., J. Electroanalyt. Chem. **24**, 1970, p. 165.
6. BIXELER, J. W. și BRUCKENSTEIN, S., Analyt. Chem., **37**, 1965, p. 791.
7. LORD, S. S., O'NEIL, R. C. și ROGERS, L. B., Analyt. Chem., **24**, 1952, p. 209.
8. YOSHIMORI, T., YAMADA, T., HONGO, T. și TACHEUCHI, T., J. Chem. Soc. Japan, **65**, 1962, p. 1808.
9. MONIEN, H., SPECKER, H. și ZINKE, K., Z. analyt. Chem. **225**, 1967, p. 347.
10. CHULKINA, L. C. și SINYAKOVA, S. I., Zhur. analit. Khim., **24**, 1969, p. 247.
11. FARSANG, G., Acta Chim. Acad. Sci. Hung., **45**, 1965, p. 257.
12. NEIMAN, E. YA., DOLGOPOLOVA, G. M. și TRUKHACHEVA, L. M., Zavodskaya Lab., **37**, 1971, p. 887.

Intrat în redacție: 10. II. 1984

scurte comunicări

ION BALASANIAN, STELIAN PETRESCU

Proprietăţi fizice în sistemul $H_2O—H_3PO_3$. Densitatea

Literatura consacrată acidului fosforos [1—8] conţine date experimentale referitoare la proprietăţile acidului fosforos pur, dar nu conţine date referitoare la proprietăţile sistemului $H_2O-H_3PO_3$. În această lucrare, pentru sistemul $H_2O-H_3PO_3$, în intervalul 10—90°C şi 10—90% H_3PO_3, se determină experimental şi se corelează dependenţa densităţii de temperatură şi compoziţie.

1. Metodica cercetării experimentale

Pentru determinarea densităţii soluţiilor de acid fosforos s-a folosit principiul lui Arhimede [9], o balanţă analitică fiind modificată conform figurii 1. În acest scop, în piedestalul balanţei analitice s-a executat un orificiu sub platanul *1* şi de acest platan s-a ancorat corpul 4 din poliamid, de masă (m_c) şi volum (V_c) cunoscute. Materialul pentru confecţionarea corpului *4* s-a ales astfel încît să aibă un coeficient de dilatare cu temperatura neglijabil pentru a nu varia volumul.

Echilibrarea balanţei se face în aer, aşezînd greutăţi pe platanul *2* din dreapta ($m_g^2 = m_c$). În continuare, corpul *4* se introduce în vasul de termostatare *3*, iar după stabilirea temperaturii de lucru se echilibrează balanţa aşezînd greutăţi pe platanul *1* din stînga. Greutăţile de pe platanul din stînga (m_g^1) dau masa soluţiei dezlocuite, iar volumul soluţiei dezlocuite este egal cu volumul corpului *4*. La echilibru se poate scrie:

$$F_c + F_g^1 = F_a + F_g^2 \quad (1)$$

unde:

$$F_g^1 = m_g^1 \cdot g = m_s \cdot g \quad (2)$$

$$F_a = V_c \cdot \rho_s \cdot g = V_s \cdot \rho_s \cdot g \quad (3)$$

$$F_c = m_c \cdot g = m_g^2 \cdot g \quad (4)$$

$$F_g^2 = m_g^2 \cdot g \quad (5)$$

Înlocuind ecuaţiile (2) — (5) în ecuaţia (1) şi ţinînd cont că $m_c = m_g^2$, se obţine relaţia de calcul al densităţii soluţiei:

$$\rho_s = \frac{m_s}{V_s} = \frac{m_g^1}{V_c}, \quad (kg/m^3) \quad (6)$$

Pentru a se evita aprecierea eronată a forţei arhimedice ca urmare a aderării bulelor de gaz la suprafaţa corpului *4*, suprafaţa acestuia a fost foarte bine finisată. De asemenea, în timpul experienţelor s-a avut grijă ca corpul *4* să nu se atingă de pereţii vasului de termostatare şi să fie complet imersat.

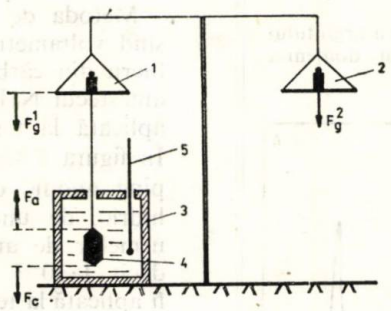


Fig. 1. Schema tehnicii experimentale bazată pe principiul lui Arhimede: *1,2* — platane; *3* — vas de termostatare; *4* — corp submersibil; *5* — termometru.

Volumul corpului *4* s-a determinat prin introducerea acestuia în apă distilată la 4°C.

Precizia tehnicii experimentale a fost confirmată de concordanţa dintre valorile obţinute şi cele rezultate prin metoda picnometrului.

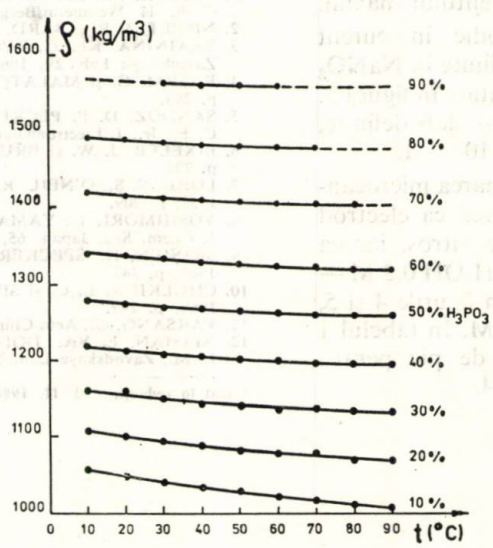


Fig. 2. Dependenţa densităţii soluţiilor de acid fosforos de temperatură şi compoziţie.

2. Rezultate experimentale

Determinările experimentale s-au efectuat pentru intervalul 10—90°C şi 10—90% H_3PO_3, rezultatele fiind redate grafic în figura 2. Conform dependenţelor din figura 2, densitatea soluţiilor de acid fosforos scade cu creşterea temperaturii şi creşte cu creşterea concentraţiei. Cu creşterea concentraţiei, influenţa temperaturii este mai puţin semnificativă.

Datorită cristalizării acidului fosforos, pentru soluţia de 90% nu a fost posibilă determinarea densităţii la 10 şi 20°C, iar pentru soluţiile de 70, 80 şi 90% H_3PO_3 la temperaturi ridicate forţa arhimedică este apreciată eronat, ca urmare a aderării bulelor de gaz la suprafaţa corpului *4*. Pentru aceste situaţii, valorile densităţii au fost apreciate prin extrapolare.

Pentru corelarea dependenţei densităţii de temperatura şi compoziţia sistemului, s-au folosit relaţii empirice de forma polinoamelor de puteri:

$$\rho = a + b \cdot t + c \cdot t^2 + d \cdot t^3 + \cdot \quad (7)$$

unde coeficienţii *a*, *b*, *c*, *d*, . . . depind de concentraţie.

Reprezentarea grafică din figura 2 arată că pentru dependenţa de temperatură este suficientă o relaţie empirică liniară, o relaţie conţinînd numai primii doi termeni din ecuaţia (7).

Tabelul 1

DEPENDENŢA COEFICIENŢILOR *a* SI *b* DIN ECUAŢIA (7) DE COMPOZIŢIA SOLUŢIEI DE ACID FOSFOROS

% H_3PO_3	*a*	*b*
10	1061,22	— 0,6333
20	1108,69	— 0,465
30	1163,58	— 0,4517
40	1217,25	— 0,2783
50	1281,08	— 0,2683
60	1343,47	— 0,285
70	1420,22	— 0,2133
80	1492,94	— 0,210
90	1570,14	— 0,145

Coeficienţii *a* şi *b* pentru fi care concentraţie a soluţiei au fost determinaţi prin metoda regresiei liniare simple [10], valorile obţinute fiind redate în tabelul 1. Erorile date de ecuaţia (7), cu valorile din tabelul 1, pentru coeficienţii *a* şi *b*, se situează sub 0,3%, ceea ce arată că alegerea dependenţei de tipul polinomului liniar simplu este corectă.

Dependenţa coeficienţilor *a* şi *b* de compoziţia sistemului, pe baza reprezentărilor grafice, s-a considerat de tipul

Dr. ing. ION BALASANIAN şi ing. STELIAN PETRESCU, Institutul Politehnic — Iaşi. Facultatea de Tehnologie Chimică.

polinomului neliniar simplu de gradul doi. Aplicînd metoda regresiei neliniare simple [10], pe baza valorilor din tabelul 1, s-au determinat coeficienții a, b, c, ceea ce a condus la relațiile:

$$a = 1107{,}4 + 414{,}5 \cdot \bar{x}_{H_3PO_3} + 223{,}5 \cdot \bar{x}^2_{H_3PO_3} \quad (8)$$

$$b = -0{,}7176 + 1{,}208 \cdot \bar{x}_{H_3PO_3} - 0{,}67697 \cdot \bar{x}^2_{H_3PO_3}$$

Revenind la ecuația (7) și ordonînd termenii, pentru dependența densității de temperatura și compoziția sistemului $H_2O-H_3PO_3$, s-a obținut relația generală:

$$\rho = 1017{,}4 - 0{,}7176 \cdot t + (414{,}5 + 1{,}208 \cdot t)\bar{x}_{H_3PO_3} + (223{,}5 - 0{,}67697 \cdot t)\bar{x}^2_{H_3PO_3}, \quad (9)$$

$$(kg/m^3)$$

pentru intervalul 10—90°C și 10—90% H_3PO_3.

Verificările au arătat că relația (9) permite obținerea de valori pentru densitatea sistemului cu o eroare de maximum 0,3% față de valorile experimentale.

Notații

m_c, V_c — masa și volumul corpului submersibil *4*;

m_g^1, m_g^2 — masa greutăților de pe platanul *1*, respectiv *2*;

m_s, V_s — masa și volumul soluției dezlocuite de corpul submersibil *4*;

ρ_s, ρ — densitatea soluției;

g — accelerația gravitațională;

t — temperatura, °C;

$\bar{x}_{H_3PO_3}$ — fracția masică a acidului fosforos în soluție.

Bibliografie

1. PASCAL, P. ,,Nouveau Traité de Chimie Minerale", X. Masson et Cie, Paris, 1956, p. 807.
2. VAN WAZER, R. J. ,,Phosphor and its Compounds". I, Interscience Publ., Inc. New York — London, 1958.
3. HALMANN, M. ,,Topics in Phosphorus Chemistry" 4, Interscience Publ., Inc., New York 1972, p. 57.
4. JACOBSON, A. C. ,,Encyclopedia of Chemical Reactions", 5, John Willey & Sons, Inc., New York, 1953, p. 337.
5. * * * Ullmans Encyklopädie der technischen Chemie", 13, Urban und Schwarzenberg, München-Berlin, 1962, p. 527
6. CRUTCHFIELDS, M. M. ș.a. ,,Topics in Phosphorus Chemistry", 5, Interscience Publ., Inc., New York, 1972, p. 47.
7. EFIMOV, A. H. ș.a. ,,Svoistva neorganiceskih soedinenii. Spravocinik. Izd. Himia, Leningrad. 1983.
8. FREI, V., PODLAHOVA, Z., Collections Cech. Chem. Comun. 29, 1964, p. 2 587.
9. SUTTERBY, J. J. J. Chem. Education, 53, nr. 4. 1976, p. 249,
10. TODORAN, I. ,,Tratarea matematică a datelor experimentale. Funcții empirice". Ed. Academiei R.S.R. 1976.

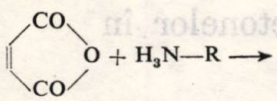
Intrat în redacție: 4.IX.1984

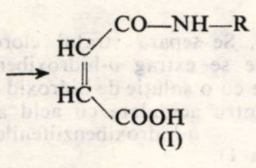
GEORGETA M. GHERASIM, AUREL STOLERU, MITICĂ SAVA

Studiul efectelor termice în reacția dintre anhidrida maleică și aminele primare

În lucrare se prezintă un scurt studiu al efectelor termice în reacția dintre anhidrida maleică și cîteva amine primare, avînd în vedere că acizii maleamici rezultați conduc la maleinimide N-substituite [1, 2] care au numeroase utilizări practice [3].

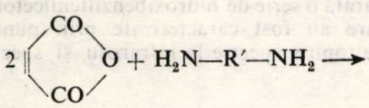
Acizii maleamici (I) și (II) se sintetizează din anhidridă maleică și amine primare, la temperatura camerei, fie în acetonă, fie în cloroform (ecuația 1). [1, 2]. Această reacție este cunoscută în literatura de specialitate [4, 5], dar pînă în prezent, nu s-au studiat efectele termice corespunzătoare:

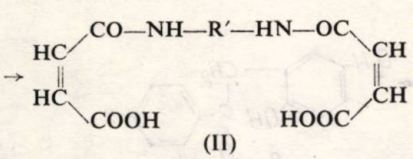




(I)

(1)





(II)

Dr. chim. GEORGETA M. GHERASIM, fiz. AUREL STOLERU și ing. chim. MITICĂ SAVA, Institutul de Chimie Macromoleculară ,,Petru Poni" — Iași.

Tabelul 1

DATELE EXPERIMENTALE ALE EFECTULUI CALORIC PRODUS ÎN CADRUL REACȚIEI DINTRE ANHIDRIDA MALEICĂ ȘI CÎTEVA AMINE PRIMARE

Amina	m, g	S, mm²	Q, kJ/mol	pK_a^*
Anilina	0,0250	12 590	52,747	4,6
p-Toluidina	0,0228	10 550	55,764	5,1
4,4'-Diaminodifenilmetan (DDM)	0,0250	S_1 = 12 360 S_2 = 610	115,685	—
n-Butilamina	0,1320	3 380	8,425	10,6

* Literatură [5].

Determinările experimentale ale căldurilor de reacție Q (tabelul 1), pentru procesele exoterme descrise în ecuația (1) s-au efectuat cu ajutorul unui microcalorimetru fluxmetric tip Calvèt, cuplat cu un milivoltmetru înregistrator tip Kipp-Zonen, drept solvent de reacție fiind utilizată acetona. Efectul termic global al reacției a fost calculat conform relației (2) [6]:

$$Q = \frac{\beta S}{m} \text{ cal/g} \quad (2)$$

și transformat în Q, cal/mol, prin înmulțire cu masa moleculară a aminei. În relație: $\beta = 2{,}688 \times 10^{-4}$ cal/mm², pentru aminele aromatice, și $\beta = 10.752 \times 10^{-4}$ cal/mm², pentru *n*-butilamină reprezintă sensibilitatea calorimetrului; m este masa aminei; S — suprafața delimitată de curba experimentală și linia de bază; Q — căldura de reacție. Suprafețele au fost determinate cu ajutorul planimetrului, tip Reiss (precizia ±0,05 cm²).

Determinările experimentale ale căldurilor de reacție pentru procesele care au loc între anhidrida maleică și aminele primare (tabelul 1) relevă producerea unui efect exoterm mai accentuat (valori Q mai mari) în cazul aminelor aromatice. Avîndu-se în vedere bazicitatea crescută a aminelor alifatice în comparație cu cea a aminelor aromatice [7], valorile Q ale acestor agenți nucleofili, în procesul de condensare (1), par surprinzătoare. Această comportare aparent anormală a *n*-butilaminei, probabil, se datorește faptului că cea mai mare parte din căldura de reacție degajată este utilizată în formarea unor specii cu energii înalte (III), de tipul carbinolaminelor (3), solventul cetonic fiind în

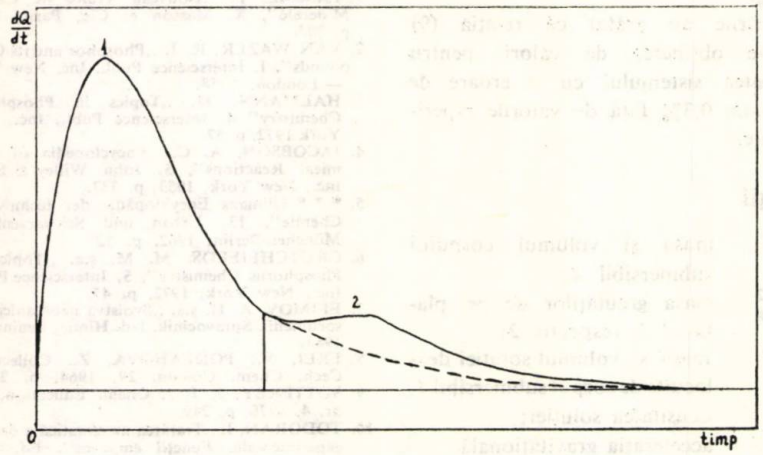
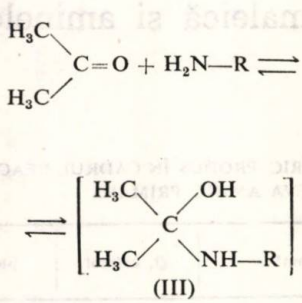


Fig. 1. Curba efectului caloric ce se manifestă în cadrul reacţiei dintre anhidrida maleică şi DDM, în acetonă.

cantitate mult mai mare faţă de anhidrida maleică:

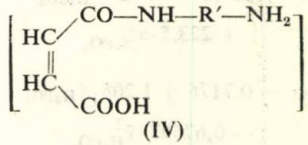


(3)

(III)

De altfel, se ştie că *n*-butilamina reacţionează cu acetona, la temperatura camerei, dar complexul (III) poate fi izolat numai în mediu alcalin, pe cînd aminele aromatice nu reacţionează decît în prezenţa catalizatorilor [7, 8].

Pe de altă parte, curbele experimentale (dQ/dt în funcţie de timp) prezintă un singur semnal pentru aminele primare monofuncţionale şi două semnale pentru 4,4¹-diaminodifenilmetan (DDM) (figura 1). Acest fapt a condus la ipoteza că, în cazul diaminelor, reacţia anhidridei maleice s-ar produce în trepte. Iniţial, s-ar forma un intermediar reactiv (IV) care ar reacţiona cu cea de-a doua moleculă de anhidridă maleică, conducînd la produsul final (II). Într-adevăr, efectul caloric al primei trepte este de circa 20 ori mai mare decît al celei de-a doua (tabelul 1 şi fig 1 — $S_1 \gg S_2$).



(IV)

Ipoteza autorilor este susţinută şi de faptul că valoarea Q pentru DDM este aproximativ dublă faţă de cea a anilinei sau a *p*-toluidinei.

Datele obţinute, referitoare la efectul termic al reacţiei de condensare (1), sînt necesare la calculul şi optimizarea balanţei termice a proceselor de obţinere a maleinimidelor N-substituite.

Bibliografie

1. GHERASIM, G. M. şi ZUGRĂGESCU, I., Rev. Chim. (Bucureşti), **32**, 1981, p. 1 047.
2. GHERASIM, G. M., PECINCU, S., SAVA, M., RĂCARU, G., MANDRIC, Gh. şi CHIRIAC, C. Rev. Chim. (Bucureşti), **35**, nr. 6, 1984, p. 487.
3. GHERASIM, G. M., SAVA, M., PECINCU, S., MANDRIC, Gh., RĂCARU, G. şi BRUMĂ, M. Rev. Chim. (Bucureşti), **35**, nr. 7, 1984, p. 581.
4. COLEMAN, L. E., BORK, J. F. şi DUNN, H., J. Org. Chem. **24**, 1959, p. 135.
5. MEHTA, N. B., PHILLIPS, A. P., FU LUI, F. şi BROOKS, R. E. J. Org. Chem. **25**, 1960, p. 1 012.
6. CALVET, E. şi PRATT, H., „Microcalorimétrie. Applications physico-chimiques et biologiques", Masson et Cie Paris, 1956.
7. PATAI, S., „The Chemistry of the Amino Group", Int. Publ. John Wiley & Sons, NewYork, 1968, p. 172, 182, 367—392.
8. SMITH, P. A. S. „Open-Chain Nitrogen Compounds", I, W. A. Benjamin, Inc., New York, 1965, p. 27, 94, 328.

Intrat în redacţie: 24.II.1983

CORNELIA MAJDIK, ELEONORA COTORA, ALEXANDRU KÖVENDI, DORIN BREAZU

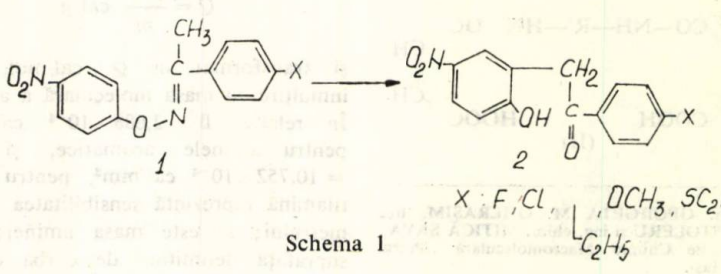
Studiul reacţiei de ciclizare a orto-hidroxibenzilfenilcetonelor în benzofuran derivaţi

o-aril-derivaţii oximelor (1) suferă, în mediu acid, o transpoziţie intramoleculară prin care se formează derivaţi ai benzofuranului (4). Conform datelor din literatură [1], în cursul reacţiei de ciclizare apar ca produşi intermediari *o*-hidroxibenzilfenilcetonele (2). În vederea studiului influenţei substituenţilor în această reacţie de ciclizare, s-a preparat şi s-a izolat o serie nouă de *o*-hidroxibenzilfenilcetone (2), cu substituentul X variabil în poziţia para pe nucleul fenilic.

Partea experimentală

Obţinerea *o*-hidroxibenzilfenilcetonelor din ariloxime s-a făcut conform următorului procedeu. Se dizolvă ariloxima în cloroform, realizîndu-se o concentraţie de 10%, şi se adaugă treptat o soluţie de acid bromhidric în acid acetic de concentraţie 48%. Raportul molar oximă: acid bromhidric realizat este de 1:1,2. Masa de reacţie se păstrează pînă a doua zi la temperatura camerei, după care se adaugă o cantitate dublă de apă, faţă de cantitatea de cloroform, şi se menţine sub agitare, timp de 3 h, la 40°C. Se separă stratul cloroformic, din care se extrag *o*-hidroxibenzilfenilcetonele cu o soluţie de hidroxid de sodiu 3%. Pentru acidulare cu acid acetic se depun *o*-hidroxibenzilfenilcetonele. (schema 1).

Conform acestui procedeu a fost preparată o serie de hidroxibenzilfenilcetone, care au fost caracterizate prin puncte de topire, spectre în infraroşu şi spectre



Schema 1

Chim. CORNELIA MAJDIK, chim ELEONORA COTORA, chim. ALEXANDRU KOVENDI şi chim. DORIN BREAZU, Institutul de cercetări Chimico-Farmaceutice, Cluj-Napoca,

Tabelul 1

CARACTERISTICILE *o*-HIDROXIBENZILFENILCETONELOR

Nr. crt.	*X*	p.t., °C	IR, cm^{-1}	UV, nm
1	H	183—184	3200 (OH asoc) 1600(CO) 1320(NO_2)	242—316
2	F	180—181	3200 (OH asoc) 1600(CO) 1350(NO_2)	243—315
3	Cl	190—191	3200 (OH asoc) 1600(CO) 1350(NO_2)	255—315
4	C_2H_5	163—164	3200 (OH asoc) 1600(CO) 1450(NO_2)	250—316
5	OCH_3	179—180	3200 (OH asoc) 1600(CO) 1320(NO_2)	280—333
6	SC_2H_5	177—178	3200 (OH asoc) 1600(CO) 1350(NO_2)	233—314

în domeniul ultraviolet. Valorile obținute sînt prezentate în tabelul 1.

În vederea unui studiu cinetic s-au înregistrat spectrele soluțiilor cloroformice ale substanțelor în domeniul ultraviolet și s-a ajuns la concluzia că lungimea de undă optimă pentru urmărirea reacției se situează în intervalul 280—320 nm, domeniu în care benzofuran-derivații prezintă un maxim, iar *o*-hidroxibenzilfenilcetonele un minim de extincție. S-a lucrat cu hidroxibenzilfenilcetonă la o concentrație de $5 \cdot 10^{-5}$ mol/l, iar catalizatorul, acidul clorhidric, s-a folosit sub forma unei soluții de acid clorhidric în izopropanol, în concentrație de 15,4%. Constantele de viteză *k* s-au calculat din valorile extincțiilor, conform ecuației corespunzătoare unei reacții de ordinul I: $k = (1/t)\ln[(E_0 - E)/(Et - E)]$, unde *t* este timpul, iar E_0, E_0 și *E* sînt extincțiile la momentul inițial, la timpul *t* și, respectiv, la sfîrșitul reacției. Reprezentînd grafic ecuațiile, au fost obținute drepte bine corelate, ceea ce confirmă o reacție de ordinul I. Constantele de viteză calculate sînt prezentate în tabelul 2.

Analizînd datele obținute pentru constantele de viteză în seria prezentată de *o*-hidroxienzilfenilcetone, în funcție de substituentul *X*, aflat în poziția para față de centrul reacției, se constată creșterea constantei de viteză cu mărirea caracterului atrăgător de electroni al substituentului.

Influența substituentului variabil din poziția para asupra vitezei de reacție permite corelarea structurii cu mersul reacției de ciclizare. Seria de reacții studiate îndeplinește condițiile necesare utilizării ecuației Hammett, obținîndu-se o dreaptă reprezentată în figura 1. Pentru caracterizarea reacției de ciclizare s-a calculat valoarea constantei ρ prin regresie liniară. Valoarea numerică obținută pentru ρ este de — 1,84. Valoarea negativă a constantei ρ este o indicație că centrul de reacție în starea de tranziție este încărcat mai pozitiv decît în starea inițială.

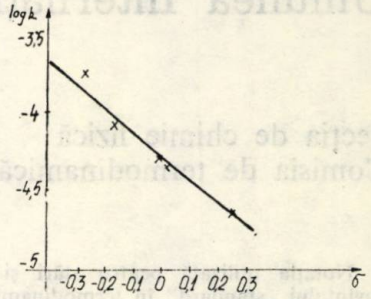
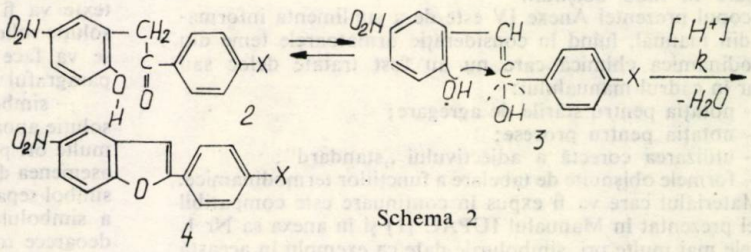


Fig. 1

Analizînd datele cinetice și influența substituenților asupra vitezei de reacție, se propune pentru ciclizare următorul mecanism, conform schemei 2.

Etapa determinantă de viteză este eliminarea unei molecule de apă din forma enolică a cetonei (3).



Schema 2

Tabelul 2

CONSTANTELE DE VITEZE CALCULATE

X	$k \cdot 10^5$, s^{-1}	λ, nm	σ
H	5,3	288	0
F	5,5	286	— 0,062
Cl	2,3	297	+ 0,227
C_2H_5	8,6	293	— 0,151
OCH_3	21	302	— 0,268
SC_2H_5	23	323	—

Bibliografie

1. MOORADIAN, A. și DUPONT, P J. Het. Chem. 4, 1967, p. 441.

Uniunea Internațională de Chimie Pură și Aplicată (IUPAC)

Secția de chimie fizică
Comisia de termodinamică I,2

Notația utilizată pentru stări și procese, semnificația cuvîntului „standard" în termodinamica chimică și remarci privind forma obișnuită de tabelare a funcțiilor termodinamice. (Recomandări 1981)

Anexa Nr IV la Manualul simbolurilor și terminologiei pentru unități și cantități fizico-chimice.

1. INTRODUCERE

Manualul simbolurilor și terminologiei pentru unități și cantități fizico-chimice [1] prezintă în paragraful 2.4 o serie de simboluri pentru cantități termodinamice și derivate. Aceste simboluri, împreună cu cele din capitolul 2 al manualului, asigură pe termodinamicieni cu o bază necesară pentru a dezvolta seturi mult mai sofisticate de simboluri decît cele necesare în mod obișnuit.

Scopul prezentei Anexe IV este de a suplimenta informațiile din manual, luînd în considerație următoarele teme din termodinamica chimică care nu au fost tratate deloc sau sumar în cadrul manualului:

— notația pentru stările de agregare;
— notația pentru procese;
— utilizarea corectă a adjectivului „standard";
— formele obișnuite de tabelare a funcțiilor termodinamice.

Materialul care va fi expus în continuare este compatibil cu cel prezentat în Manualul IUPAC [1] și în anexa sa Nr 1. De cele mai multe ori, simbolurile date ca exemplu în această anexă sînt mult mai complexe decît cele din manual. Dacă simbolurile trebuie să fie riguroase, nu înseamnă că ele trebuie să fie mult mai complicate decît este necesar în contextul respectiv. Astfel simbolul $f(NH_3, g, 500\ K, 2\ MPa)$ indicat în paragraful 2.3 de mai jos pentru a exprima fugacitatea amoniacului gazos la o temperatură de 500 K și presiunea de 2 MPa, va trebui redus la f(500 K, 2 MPa) dacă textul respectiv exprimă clar ideea că singura specie luată în considerație a fost amoniacul gazos.

2. STĂRILE DE AGREGARE

2.1 *Notația stărilor de agregare*

Simbolurile pentru cantitățile termodinamice necesită adesea o adnotare care să facă clară *starea de agregare* (așa-numita *stare a materiei* sau simplu *stare)* la care se referă simbolul respectiv. Mai mult decît atît, simbolurile pentru speciile din ecuațiile chimice sau în descrierile prescurtate a speciilor în texte, tabele și figuri, adesea necesită notarea lor pentru a face clară starea de agregare a speciilor implicate. Există o bună rațiune de a utiliza o notație standardizată pentru stările de agregare în toate textele și în majoritatea cazurilor acest lucru poate fi făcut prin utilizarea notației de mai jos. Acolo unde textul o cere, va trebui utilizată o notație mult mai extinsă (comparați paragraful 2.10 din Manualul IUPAC [1]) așa cum se explică în paragraful 2.3 de mai jos.

În următoarea listă de simboluri sînt utilizate litere simple pentru a indica cele trei stări de agregare fundamentale: gaz, lichid și solid în timp ce pentru o descriere mult mai aprofundată a stărilor se vor folosi combinații de litere:

— simbolul pentru un gaz sau vapori este g;
— simbolul pentru un lichid este l;
— simbolul pentru un solid este s;
— simbolul pentru o fază condensată (stare solidă sau lichidă) este cd;
— simbolul pentru un fluid (stare gazoasă sau lichidă) este fl;
— simbolul pentru un cristal lichid este cl;
— simbolul pentru un solid cristalin este cr; cînd are loc un polimorfism, va fi necesar ca simbolului cr să i se adauge un alt simbol care să descrie modificarea cristalină respectivă; sînt preferabile numerale romane, cu definirea textuală a semnificației cristalografice a numeralelor folosite (vezi exemplele date în continuare în textul acestei anexe);
— simbolul pentru un solid amorf este am;
— simbolul pentru o substanță vitroasă (o sticlă) este vit;
— simbolul pentru o specie adsorbită pe un substrat (un adsorbit) este ads;
— simbolul pentru o formă monomeră este mon;
— simbolul pentru o formă polimeră este pol (în majoritatea cazurilor, caracterul monomer sau polimer al entității respective va fi caracterizat în text fără simbol; simbolul va fi utilizat numai în cazurile cînd ambiguitatea nu poate fi evitată);
— simbolul pentru o soluție (vezi anexa 1, secțiunea A.I. 9 din Manualul IUPAC) este sol; în majoritatea cazurilor în texte va fi clar cînd este vorba de o soluție lichidă sau o soluție solidă, dar acolo unde acest lucru nu este clar, aceasta se va face printr-o notație suplimentară (vezi de exemplu paragraful 2.3 mai jos);
— simbolul pentru o soluție în care solventul este apa (o soluție apoasă) este aq; în trecut acest simbol a fost utilizat de multe ori pentru a nota o soluție apoasă infinit diluată, dar o asemenea diluție infinită va fi notată de acum înainte printr-un simbol separat ∞ (vezi paragraful 2.2; adăugarea în paranteze a simbolului sol acestui simbol principal nu este necesară deoarece ∞ este folosit numai pentru soluții).

Simbolurile menționate vor fi tipărite cu litere romane drepte, mici, fără pauze și trebuie să fie plasate în paranteze după simbolul unei cantități fizico-chimice sau a unei substanțe chimice la care se referă. Nu sînt urmate de punct decît în cazul în care acesta face parte din punctuația textului.

Exemple:

simboluri	*înțeles*
HCl (g)	clorură de hidrogen în stare gazoasă;
α (l)	coeficientul de expansiune cubică a unui lichid;
KBr (s)	bromură de potasiu în stare solidă;
C_v (fl)	capacitatea calorică la volum constant a unui fluid;
C_p (cd)	capacitatea calorică la presiune constantă a unei faze condensate;
V_m (cl)	volumul molar al unui cristal lichid;
U (cr)	energia internă a unui solid cristalin;
MnO_2 (am)	dioxid de mangan ca solid amorf;
MnO_2 (cr, I)	dioxid de mangan cristalizat sub forma modificației I;
Φ (vit)	fluiditatea unei substanțe vitroase;
ρ (ads)	densitatea unei specii adsorbite;
β (sol)	coeficientul de presiune al unei soluții;
NaOH (aq)	soluție de hidroxid de sodiu în apă;
NaOH (aq, ∞)	soluție de hidroxid de sodiu în apă la diluție infinită.

Ecuație chimică

$$Na(s) + 5\ C_2H_5OH(l) = 0{,}5\ H_2(g) + \{C_2H_5ONa + 4\ C_2H_5OH\}\ (sol).$$

2.2 *Utilizarea indicilor și a exponenților*

O informație suplimentară privind starea unei substanțe poate fi făcută prin utilizarea indicilor și exponenților, sau prin utilizarea unei notații extinse așa cum se va face în para-

graful 2.3 de mai jos. Semnificația exponentului° care poate fi înlocuit cu$^{\theta}$ este explicată în mod detaliat în paragraful 4.1.

De multe ori este mai avantajos să se folosească mai mulți indici sau exponenți, separați prin virgule. În orice caz se va evita utilizarea raportului între indici sau exponenți.

Exemple:

simboluri	*înțeles*
$S^0_m(g)$	entropia molară standard a unui gaz;
$C^*_{p,2}$	capacitatea calorică (molară) a speciei pure 2, la presiune constantă. Se poate omite indicele m pentru molar dacă textul indică clar că este vorba de o cantitate molară;
σ^*_B (l)	tensiunea superficială a lichidului pur B;
H^{∞}_B	entalpia parțial molară a speciei B într-o soluție la diluție infinită;
$\gamma^{id}(g)$	raportul C_p/C_v pentru un gaz ideal.

2.3 *Extinderea notației pentru stările de agregare*

În unele situații, notația dată în paragrafele 2.1 și 2.2 este inadecvată pentru a descrie o anume stare de agregare, așa cum ar fi atunci cînd intervin mai multe faze sau cînd sînt prezente mai multe specii chimice. În asemenea situații, este necesară extinderea notației și autorii vor da explicații în text asupra ei. Este greu de stabilit reguli în acest sens, dar aplicînd principiile din paragraful 2.10 din Manualul IUPAC, se poate realiza o notație care să redea înțelesul dorit de autori fără să se piardă din lucrare sau să creeze ambiguități. Sînt totuși de notat următoarele puncte:

Simbolul pentru starea de echilibru între faze, atunci cînd este vorba de o substanță pură sau un sistem avînd mai mult de un component (de ex. starea de saturație) este sat, tipărit cu litere romane mici și folosit sau ca indice sau în paranteze.

Simbolul pentru stările existente la punctul critic, indiferent dacă sînt incluse fluide (punctul critic gaz-lichid) sau solide (punct critic de supraconductivitate) este c. Simbolul c poate fi folosit atît ca indice cît și ca exponent alături de o cantitate termodinamică §.

Compoziția calitativă a unui amestec sau a unui sistem cu solvent poate fi specificată prin utilizarea formulelor chimice sau a abrevierilor, în paranteze, după simbolul la care se referă; specificația poate fi făcută cantitativă prin utilizarea cifrelor care să exprime o fracție de masă, o fracție molară, o fracție volumară, molalitatea sau concentrația. O extindere a notației de acest gen, va solicita separarea simbolurilor individuale prin virgule, sau alte semne pentru a le face cît mai inteligibile.

Valorile temperaturii și presiunii pentru un simbol al unei cantități termodinamice, sînt specificate în paranteze după simbol.

Exemple:

simboluri	*înțeles*
ρ^* (l, sat(g), 410 K)	densitatea unui lichid pur în echilibru cu proprii săi vapori la temperatura de 410 K;
T_c (0,8 N_2 + 0,2 O_2)	temperatura critică a unui amestec de azot și oxigen în care fracția molară este dată. Dacă există îndoieli asupra fazei la care se referă simbolul, acest lucru se va clarifica în text.
η (sol; 0,1 mol·kg^{-1} de NaI în acetonă; 293,15 K)	viscozitatea unei soluții de NaI în acetonă la 293,15 K avînd molalitatea de 0,1 mol·kg^{-1};
λ (sol, s, $W_{Cu} = 0{,}9$; $W_{Ag} = 0{,}1$)	conductivitatea termică a unei soluții solide de cupru cu argint, indicînd fracțiunile de masă;
f (NH_3, g, 500 K, 2 MPa)	fugacitatea amoniacului gazos la temperatura de 500 K și o presiune de 2 MPa.

§ simbolul c mai este folosit în termochimie pentru a defini procesul de combustie (vezi 3.3).

3. PROCESE ÎN TERMODINAMICĂ

3.1. *Două metode de a nota un proces*

Cuvîntul „proces" în termodinamică implică intervenția unei modificări în sistem, cum ar fi de exemplu modificarea stării de agregare sau o modificare a speciilor chimice existente. O schimbare termodinamică este exprimată prin operatorul Δ scris înaintea simbolului pentru o proprietate termodinamică, iar natura schimbării este exprimată prin adnotarea lui Δ. Sînt admise două metode de adnotare: (1) utilizarea simbolurilor obișnuite ca exponent sau indice, (2) utilizarea unor indici speciali pentru a specifica procesul implicat. Cele două metode vor fi descrise separat.

3.2 *Utilizarea simbolurilor obișnuite pentru a nota un proces*

Este convenabil să se utilizeze notația $\Delta^{\beta}_{\alpha} X$ pentru a indica valoarea proprietății X pentru condiția finală β minus valoarea proprietății X pentru condiția inițială α. Deoarece acest simbolism tinde să devină stînjenitor în multe situații cînd este vorba de schimbări chimice, el va fi utilizat mai mult pentru schimbările survenite în stările de agregare; simbolurile date în paragraful 2.1 vor fi folosite ca exponenți sau indici pentru Δ

Exemple:

simboluri	*înțeles*
$\Delta^g_{cr} S^0 = S^0(g) - S^0(cr)$	variația entropiei standard (molare) cînd o substanță trece din stare cristalină în stare gazoasă (entropia standard de sublimare a unui solid cristalin);
$\Delta^g_l U^0_m = U^0_m(g) - U^0_m(l)$	variația energiei interne standard molară cînd o substanță trece din stare lichidă în gazoasă, adică energia standard de vaporizare (evaporare) a unui lichid;
$\Delta^l_s H^0 = H^0(l) - H^0(s)$	variația entalpiei standard (molare) cînd o substanță trece din stare solidă în stare lichidă, adică entalpia standard de topire a unui solid.

3.3 *Utilizarea simbolurilor speciale pentru a nota un proces*

Utilizarea simbolurilor speciale pentru a nota un proces este o metodă mai tradițională decît cea dată în paragraful 3.2; metoda este dezavantajoasă pentru a indica schimbările fizice dar este avantajoasă cînd trebuie indicate schimbări chimice.

— Simbolul pentru vaporizarea (evaporarea) unui lichid este vap;

— simbolul pentru sublimarea (evaporarea) unui solid este subl;

— simbolul pentru topirea unui solid este top;

— simbolul pentru tranziția unui solid dintr-o fază într-alta este trs;

— simbolul pentru amestecarea fluidelor este am;

— simbolul pentru dizolvare este diz;

— simbolul pentru diluarea unei soluții este dil;

— simbolul pentru o reacție chimică în general este r;

— simbolul pentru o reacție de combustie § este c;

— simbolul pentru un proces în care din reactanți se formează un „complex activat" sau o „stare de tranziție" este ‡ ;

— simbolul pentru o reacție în care se formează un compus din elementele sale (formare) este f;

§ textul trebuie să explice clar ce formă de combustie are loc; în general termenul se referă la oxidarea completă a substanțelor organice.

— simbolul pentru un proces în care un compus este separat în atomii săi gazoşi constituenţi (atomizare) este at (a nu se confunda cu atmosfera — vezi contextul).

Toate simbolurile menţionate se tipăresc cu litere romane drepte mici, fără pauză între litere.

Pentru a adnota simbolul q, în literatură există patru posibilităţi, şi anume: ΔX_q, $(\Delta X)_q$, $\Delta_q X$ şi $\Delta_q X$. Ultima dintre forme se recomandă acum în mod special, cu excepţia simbolului pentru activare care trebuie dat ca un exponent $\Delta^{\ddagger} X$. Pentru a evita eventuala ambiguitate între indicele c pentru stare critică şi c pentru combustie, se recomandă autorilor să specifice în text acest lucru.

Exemple:

simboluri	*înţeles*
$\Delta_{vap} U_m^0 = U_m^0(g) - U_m^0(l)$	variaţia energiei molare standard datorită vaporizării unui lichid;
$\Delta_{subl} S_m^0 = S_m^0(g) - S_m^0(s)$	variaţia entropiei molare standard datorită sublimării unui solid;
$\Delta_{top}\alpha = \alpha(l) - \alpha(s)$	variaţia coeficientului cubic de expansiune datorită topirii unui solid;
$\Delta_{trs} C_v$ (cr II → cr III) $= C_v$(cr III) $- C_v$(cr II)	variaţia capacităţii calorice la volum constant datorită tranziţiei din forma cristalină II în forma cristalină III;
$\Delta_{am} V_m$ (313,15 K) $= \left(V_m - \Sigma_B x_B V_B^*\right)$ (313,15 K)	variaţia volumului molar datorită operaţiei de preparare a unui amestec la temperatura de 313,15 K;
$\Delta_{dlz} H_m$ (B, $x_B = 0{,}1$)	variaţia entalpiei molare a solvatului B datorită dizolvării sale într-un solvent şi formării unei soluţii avînd fracţia molară din B egală cu 0,1;
$\Delta_{dil} H_m$ ($m_1 - m_2$)	variaţia entalpiei libere a unui solvat prin diluarea soluţiei de molalitate m_1 cu acelaşi solvent, la o soluţie de molalitate m_2;
$\Delta_r G^c$ (1000 K)	variaţia energiei Gibbs standard (molare) datorită unei reacţii chimice la temperatura de 1000 K;
$\Delta_c H^0(n\text{-}C_4H_{10}$; g; 298,15 K)	variaţia entalpiei standard (molare) la 298,15 K datorită combustiei butanului normal gazos conform reacţiei: $n\text{-}C_4H_{10}(g) + 6{,}5\ O_2(g) = 4\ CO_2(g) + 5\ H_2O(l)$;
$\Delta_f S^0(HgCl_2$; cr; 298,15 K)	variaţia entropiei standard (molare) datorită formării diclorurii mercurice cristaline din elementele sale la temperatura de 298,15 K conform reacţiei: $Hg(l) + Cl_2(g) = HgCl_2(cr)$;
$\Delta^{\ddagger} H^0$ (298,15 K)	variaţia entalpiei standard (molare) datorită procesului de activare la 298,15 K;
$\Delta_{at} H$ (CH_4; 298,15 K)	variaţia entalpiei datorită procesului de atomizare a CH_4 la 298,15 K conform reacţiei: $CH_4(g) = C(g) + 4\ H(g)$.

4. SEMNIFICAŢIA CUVÎNTULUI „STANDARD" ÎN TERMODINAMICA CHIMICĂ

4.1 *Noţiunea de stare standard*

Cuvîntul „standard" este menţionat în paragraful 2.11 din Manualul IUPAC [1] (unde se dau pentru el simbolurile alternative ^{0} sau ^{0}), fără a se explica însă utilizarea sa corectă sau definirea sa. În cele ce urmează se intenţionează scoaterea în evidenţă a utilizării corecte a adjectivului „STANDARD" aşa cum se aplică el cantităţilor termodinamice şi cuvîntului „STARE".

Pentru unele cantităţi termodinamice nu se cunosc valori absolute. Pot fi determinate numai variaţiile valorilor respective datorită unor parametri cum ar fi temperatura şi presiunea. Din această cauză este important să se definească în mod arbitrar o valoare aleasă ca unitate, iar efectele variaţiilor să se refere la ea. Starea standard este o astfel de stare aleasă în mod arbitrar.

Pentru o substanţă pură, noţiunea de stare standard poate defini o stare de agregare foarte bine definită ca şi o presiune aleasă în mod arbitrar. Din punct de vedere istoric, presiunea definită pentru starea standard a fost de „o atmosferă standard" (101 325 Pa) şi majoritatea datelor existente în literatură folosesc această presiune. Odată cu introducerea Sistemului Internaţional de Unităţi (SI), utilizarea în continuare a unităţii atmosferă crează inconveniente iar în unele ţări este ilegală. Se recomandă ca datele termodinamice să se refere la o presiune de stare-standard de 10^5 Pa ceea ce este egală cu 1 bar. Presiunea de stare-standard este în general notată cu simbolul p°. Pînă acum, în mod obişnuit, p° a fost luată egală cu 1 atm. Pentru viitor se recomandă ca p° să fie luat egal cu 10^5 Pa (1 bar). Trebuie să se înţeleagă cu această ocazie că prezenta recomandare nu aduce implicaţii deosebite pentru „presiunile standard" utilizate în alte texte cum ar fi de exemplu „puncte de fierbere normale" care se raportează la o presiune de 101 325 Pa (1 atm). Schimbări deosebite pot avea loc numai atunci cînd autorii dau alte valori lui p° şi acest lucru trebuie specificat în text.

Recomandarea de a schimba valoarea obişnuită a p° de la 1 atm (101 325 Pa) la 10^5 Pa va conduce la mici variaţii ale valorilor standard pentru cantităţile termodinamice ale tuturor substanţelor. Pentru fazele condensate mărimea acestor abateri este de acelaşi ordin de mărime cu incertitudinea datelor obţinute. Cu toate acestea, modificarea valorii lui $S^\circ(g)$ pentru o substanţă pură şi a $\Delta_r G^\circ$ pentru o reacţie ce implică specii gazoase, nu mai este neglijabilă.

Astfel, este de notat că

$$S^0(g, p^0 = 10^5\text{Pa}) - S^0(g, p^0 = 101\ 325\ \text{Pa}) = \\ = R \cdot \ln(101\ 325/10^5) \approx 0{,}11\ \text{J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1},$$

şi că

$$\Delta_r G^0(p^0 = 10^5\ \text{Pa}) - \Delta_r G^\circ(p^0 = 101\ 325\ \text{Pa}) = \\ = RT\{\ln(101\ 325/10^5)\} \sum\nolimits_B \nu_B(g),$$

în care $\nu_B(g)$ este coeficientul stoichiometric al substanţei gazoase B.

Definiţiile pentru stările standard ale substanţelor în diferite stări de agregare sînt uşor deduse [1;3] din următoarea ecuaţie de definire pentru potenţialul chimic al unei substanţe gazoase B, a cărei fracţie molară în amestecul gazos este y_B:

$$\mu_B(T, p, y_B) - \mu_B^0(T) = RT \cdot \ln(y_B p/p^0) + \\ + \int_0^p (V_B - RT/p)\, dp$$

Înseamnă că $\mu_B(T) = \mu_B^0(T)$ pentru cazul particular cînd B este pentru un gaz pur ($y_B = 1$) şi ideal $\left(V_B^{id} = RT/p\right)$ şi $p = p^0$.

Rezultă de aici că starea standard pentru o substanţă gazoasă dacă este pură sau într-un amestec gazos, este substanţa pură la presiunea stării-standard şi într-o stare (ipotetică) de comportare de gaz ideal. (Comparaţi secţiunile A.I.2, A.I.3, A.I.4 şi A.I.5 din Anexa I a Manualului IUPAC).

Starea standard pentru o substanţă lichidă pură este în mod obişnuit, lichidul pur la presiunea stării-standard.

Starea standard pentru o substanţă solidă pură este în mod obişnuit, substanţa solidă pură la presiunea stării-standard.

La aplicarea conceptului de stare standard substanţelor aflate în amestec (soluţii şi amestecuri), trebuie să fie definite compoziţia sistemului şi presiunea. Astfel, pentru soluţii, molalitatea stării-standard, notată cu m^0 (în cazul general), trebuie să fie definită; în mod obişnuit m^0 se ia egală cu 1 mol·kg^{-1}. Ecuaţia următoare de definire a potenţialului chimic pentru o substanţă nedisociată, dizolvată, B la presiunea de stare-standard, constituie un punct de plecare convenabil pentru următoarea discuţie privind soluţiile:

$$\mu_B^0(T) = \{\mu_B - RT\cdot\ln(m_B/m^0)\}^\infty + \int_p^{p^0} V_B^\infty \, dp,$$

unde $\mu_B = \mu_B$(solvat, T,p,m).

De aici, starea standard obişnuită pentru un solvat B în soluţie este o soluţie ipotetică la presiunea stării-standard, în care $m_B = m^0$ şi în care coeficientul de activitate γ_B are aceeaşi valoare (unitatea) ca şi γ_B^∞ (Comparaţi secţiunile A.I.7 şi A.I.8 din Anexa I la Manualul IUPAC).

Definiţiile date privind stările standard nu se referă deloc la o temperatură fixă. De aici rezultă că se poate avea o infinitate de stări standard pentru o substanţă după cum îi variază temperatura. În general este mult mai convenabil să se aleagă un număr cît mai redus de temperaturi de referinţă pentru a completa definiţia stării standard, aşa cum ar fi de ex: zero; 273,15 K; 293,15 K şi 298,15 K. Valoarea cea mai favorizată şi singura recomandată să fie folosită, este cea de 298,15 K. Deoarece cantitatea „298,15 K" este atît de frecvent utilizată în simboluri cum ar fi $\Delta_f H^0$(298,15 K) şi necesită destul de mult spaţiu tipografic, s-a încercat introducerea unui simbol special pentru această cantitate. În literatură poate fi întîlnit simbolul T^0. Deoarece prin T^0 se înţelege o temperatură standard în general, este puternic dezaprobată de specialişti propunerea utilizării în exclusivitate a simbolului T^0 pentru 298,15 K. În momentul de faţă nu există nici o recomandare de simbol pentru 298,15 K; orice autor care preferă să folosească un simbol special pentru 298,15 K, este întotdeauna solicitat să-l definească. Nu există nici o raţiune pentru care orice altă temperatură (de ex. 427,9 K) nu poate fi adoptată ca temperatură standard, dar acest lucru trebuie explicat de autor(i) de ce a fost făcut.

4.2 *Cantităţi termodinamice standard*

Din ecuaţiile de definire pentru potenţialul chimic standard al unei substanţe într-o stare particulară de agregare, pot fi derivate prin ecuaţiile stabilite, alte cantităţi termodinamice standard cum ar fi entalpia, entropia şi capacitatea calorică [3]. În paragrafele anterioare au fost prezentate exemple de utilizare ale semnului ° împreună cu simbolurile pentru cantităţile termodinamice sau variaţiile acestora. Este deosebit de important să nu se omită semnul ° atunci cînd s-a lucrat în condiţii standard şi să nu se utilizeze acest semn atunci cînd condiţiile standard nu au fost îndeplinite, cum ar fi de exemplu formarea unui amestec de compuşi într-o reacţie şi nu s-a aplicat nici o corecţie pentru aceasta. (Cînd este făcută o astfel de corecţie, ea este de obicei descrisă ca „reducerea datelor la starea standard").

Strict vorbind, definiţiile stărilor-standard date se referă la situaţii ipotetice şi există o uşoară dificultate de a le raporta la situaţiile reale care se întîlnesc în lucrările experimentale, atîta timp cît se poate observa că abaterea de la definiţia strictă, sau cauzează un efect neglijabil asupra mărimii luate în discuţie sau poate permite calcularea unei cantităţi de exces ($X^{real} - X^{id}$) — (cum ar fi de exemplu utilizarea unui solid cristalin uşor impurificat sau a unui gaz ne-ideal). Astfel în cazul unui solid uşor impurificat vor fi necesare unele calcule aşa cum s-a constatat în cazul reacţiilor de combustie [4].

Utilizarea indicelui f a fost discutată în paragraful 3.3. Cînd este utilizat împreună cu^0 ca în cazul $\Delta_f H^0$, înseamnă că atît compusul format cît şi elementele sale constitutive se găsesc în stare standard şi că elementele cu atît mai mult se găsesc în starea lor de referinţă; pentru orice temperatură dată, stările de referinţă ale elementelor vor fi în mod normal, cele care sînt stabile la presiunea de stare-standard aleasă la acea temperatură. (Dacă se alege ca stare de referinţă o stare metastabilă, atunci este obligatoriu pentru autor(i) să facă acest lucru clar în text). O caracteristică care rezultă la tabelarea $\Delta_f H^\circ$ şi $\Delta_f S^\circ$ funcţie de temperatură, este apariţia unor discontinuităţi; acestea corespund variaţiilor în stările de referinţă stabile ale elementelor cum ar fi trecerea prin temperaturile tranziţiilor de fază. Astfel valorile pentru $\Delta_f H^0(SOBr_2;g)$ vor prezenta discontinuităţi la circa. 331 368 şi 392 K care corespund la: $Br_2(l) = Br_2(g)$, S(cr,I) = = S(cr,II) şi S(cr,II) = S(l) unde I şi II înseamnă formele cristaline rombic şi monoclinic.

O importantă mărime standard în termodinamica reacţiilor chimice este variaţia energiei Gibbs standard datorită unei reacţii chimice şi definită prin

$$\Delta_r G^0 = \sum\nolimits_B \nu_B \mu_B^0(z),$$

în care ν_B este coeficientul stoichiometric al substanţei B şi z simbolizează starea de agregare în general. Din condiţiile echilibrului de reacţie chimic, urmează că

$$\Delta_r G^0 = -RT\cdot\ln K,$$

în care K este constanta de echilibru termodinamic. Este de notat că K este o cantitate adimensională.

Aşa-numitele constante de echilibru definite fără a utiliza coeficienţii de fugacitate sau coeficienţii de activitate nu sînt în general constante pentru un domeniu de compoziţie. Ele sînt raportate la K numai prin utilizarea corectă a coeficienţilor de fugacitate sau activitate. Constantele de echilibru termodinamic pentru reacţiile în soluţii, de obicei sînt imperfecte datorită lacunelor existente în cunoaşterea coeficienţilor de activitate ai speciilor implicate. În această situaţie este de preferat utilizarea în schimb a altor constante de echilibru. O discuţie privind aceste mărimi şi legătura lor cu problemele practice întîlnite în biochimie, a fost publicată de Comisia Mixtă de Biotermodinamică [5].

5. FORME OBIŞNUITE DE TABELARE A FUNCŢIILOR TERMODINAMICE

5.1 *Funcţii raportate la energia Gibbs*

Cantităţile $-\{G^0(T) - H^0(O)\}/T$ şi $-\{G^0(T) - H^0(298{,}15\ K)\}/T$

(sau mai corect $-\{G^0(T) - H^0(O)\}/T - S(\varnothing)$ şi $-\{G^0(T) - H^0(298{,}15\ K)\}/T - S(\varnothing)$

unde ∅ reprezintă starea la $T = 0$, în care entropia convenţională este luată egală cu zero) au început să fie din ce în ce mai utilizate la tabelarea funcţiilor termodinamice pentru domenii de temperatură foarte largi. Funcţiile variază încet cu temperatura, ceea ce permite o uşoară interpolare şi extrapolare a datelor, facilitează calcularea constantelor de echilibru funcţie de temperatură şi sînt foarte folositoare la examinarea consistenţei datelor termodinamice.

Deoarece expresia algebrică a acestor cantităţi este destul de lungă şi greoaie, s-au încercat diferite notaţii ca „fef", „gef" sau ∅. Cum asemenea notaţii nu au fost acceptate de comunitatea ştiinţifică, rămîne ca ele să fie scrise ca mai sus [2;6].

5.2 *Prezentarea în tabele sub formă adimensională a datelor termodinamice*

Prezentarea în tabele sub formă adimensională a datelor termodinamice prezintă multe avantaje [7] şi acest lucru se realizează prin împărţirea valorilor respective cu R, constanta gazelor sau cu RT după cum ne convine. Se recomandă astfel tabelarea datelor sub forma C_p^0/R, S^0/R, $\{H^0(T) - H^0(0)\}/RT$, etc. La publicarea datelor sub această formă, autorii sînt obligaţi să indice în text, valoarea utilizată pentru R.

★

Publicat cu permisiunea IUPAC, materialul de faţă reprezintă traducerea oficială în limba română a Anexei IV la Manualul IUPAC, pregătită de dr. J. D. Cox şi publicată de IUPAC în limba engleză în revista *Pure & Appl. Chem.*,

54, 1239 (1982) şi în *J. Chem. Thermodynamics*, **14**, 805 (1982). Traducerea materialului făcută de dr. doc. D. I. Marchidan. Text aprobat de Colectivul de Nomenclatură Chimică din cadrul Secţiei de ştiinţe chimice a Academiei Republicii Socialiste România.

Se recomandă cu insistenţă autorilor ca notaţia indicată să fie utilizată cu prioritate (exclusivitate) în manuale, cărţi şi lucrări de specialitate în limba română*.

Supliment Editorial la Anexa IV a Manualului IUPAC, publicat în *Journal of Chemical Thermodynamics*, **16**,1 (1984) de prof. M. L. McGlashan şi P.A.G. O'Hare.

În lumina recomandărilor IUPAC privind *cantităţile termochimice standard*, este de reţinut faptul că valoarea „oficială" a presiunii standard (sau „starea-standard") notată cu p^0 sau p^0 este acum de $1 \cdot 10^5$ Pa în loc de $1{,}01\ 325 \cdot 10^5$ Pa. În lucrări va trebui specificată de acum înainte (aşa cum ar fi trebuit să se facă de mai mulţi ani) valoarea aleasă pentru p° sub forma:

- unei note de picior care să urmeze prima valoare numerică a unei cantităţi termochimice standard;
- printr-o notaţie, specifică făcută la explicaţia fiecărui tabel în care sînt incluse valori numerice ale unor cantităţi termochimice standard;
- indicaţie în rezumatul lucrării dacă valoarea numerică a unei cantităţi termochimice standard este citată în acesta.

Valoarea aleasă pentru molalitatea standard m^0 sau m^0 a unui solvat într-o soluţie, care în mod obişnuit este de 1 mol/kg, trebuie să fie inclusă de asemenea în orice lucrare în care sînt prezentate cantităţi termochimice standard ale unui solvat.

„Cantităţile termochimice standard" includ toate acele cantităţi derivate din însumarea $\left[\text{de ex. } \Delta_r G^0_m = \Sigma_B\, \nu_B\, \mu^0_B\right]$, urmată uneori de operaţii algebrice $\left[\text{de ex. } K^0 = \exp\left(-\Delta G^0_m/RT\right)\right]$, şi prin diferenţierea $\left[\text{de ex. } \Delta S^0_m = -\,\mathrm{d}\Delta G^0_m/\mathrm{d}T\right]$, potenţialului chimic standard μ^0_B („stare", T) al substanţei B, într-o stare specificată (1, „g";2, „cd" incluzînd „l", „s", şi „cr", şi „solvent"; 3, „solvat") la temperatura T.

★

Exemplul 1 (notă de picior la textul unei lucrări):

„... Valoarea obţinută de noi pentru energia de formare standard molară Gibbs este $\Delta_f G^0_m$ ($Na_2CO_3 \cdot 10\ H_2O$;s; 298,15 K) = − (3428,61 ± 0,40) kJ·mol^{-1}**.

★

Exemplul 2 (la explicaţia unui tabel):

„Tabelul 1. Contribuţii conducînd la S^0_m(NH_3; g;298,15 K; $p^0 = 10^5$ Pa)"

sau

„Tabelul 2. Proprietăţi termodinamice standard molare ale C_2H_5OH (p^0 = 101,325 kPa) la temperaturi fixe între 10 şi 700 K"

sau

„Tabelul 3. Forţa electromotoare standard:
E^0 {AgCl (s) + 1/2 H_2 (g,p) = Ag (s) + HCl(aq,m, T,p^0 = = 101325 Pa, m° = 1 mol/kg} la diferite temperaturi T":

★

Pentru o substanţă B sub formă de gaz, pur sau în amestec.

$$\mu^0_B\,(g,T)^{def} = \mu_B\,(g,T,p,\ y_B\ y_C\ ,\ldots) - RT\cdot \ln\,(y_B\ p/p^0) - -\int_0^p (V_B - RT/p)\,\mathrm{d}p,$$

în care y_B, y_C, ... sînt fracţiile molare din B,C, ..., p^0 este presiunea standard, iar $V_B = V_B$ (g;T;p;y_B; y_C;...) este volumul molar parţial al lui B. Astfel, efectul modificării valorii numerice alese pentru p^0 de la p^0_1 la p^0_2 este dat de relaţia:

$$\mu^0_B\,(g,T,p^0_2) = \mu^0_B\,(g,T,p^0_1) + RT\cdot\ln\left(p^0_2/p^0_1\right).$$

Entalpia standard molară H^0_B (g, T) a substanţei B *într-un gaz* şi derivatele ei funcţie de temperatura T, nu depind de nici o valoare aleasă în mod arbitrar pentru presiunea standard p^0.

★

Pentru o substanţă B în fază condensată, pură sau în amestec, sau pentru o substanţă solvent B într-o soluţie:

$$\mu^0_B\,(\text{cd } \textit{sau}\ \text{solvent},\ T)^{def} = \mu^*_B\,(\text{cd},\ T,\ p) + +\int_p^{p^0} V^*_B\,(\text{cd},\ T,\ p)\,\mathrm{d}_p,$$

în care asteriscul* înseamnă „pur", p^0 este presiunea standard, şi V^*_B este volumul molar al substanţei B pure. Astfel, efectul modificării valorii numerice alese pentru p^0 de la p^0_1 la p^0_2 este dat de relaţia:

$$\mu^0_B\,(\text{cd } \textit{sau}\ \text{solvent},\ T,\ p^0_2) = \mu^0_B\,(\text{cd } \textit{sau}\ \text{solvent},\ T,\ p^0_1) + +\int_{p^0_1}^{p^0_2} V^*_B\,(\text{cd},\ T,\ p)\,\mathrm{d}p$$

★

Pentru o substanţă B dizolvată într-o soluţie de B,C, ..., într-un solvent A:

$$\mu^0_B\,(\text{solvat},\ T)^{def} = \{\mu_B\,(\text{solvat},\ T,\ p,\ m_B,\ m_C,\ldots) - - RT\cdot\ln\,(m_B/m^0)\}^\infty + \int_p^{p^0} V^\infty_B\,(\text{solvat},\ T,\ p)\,\mathrm{d}p,$$

în care m_B, m_C, sînt molalităţile solvaţilor B,C, ..., în solventul A, m^0 este molalitatea standard, ∞ înseamnă limita diluţiei infinite, V^∞_B este volumul parţial molar al solvatului B la diluţie infinită, şi p^0 este presiunea standard. Astfel, efectul modificării valorii numerice alese pentru p^0 de la p^0_1 la p^0_2 este dat de relaţia:

$$\mu^0_B\,(\text{solvat},\ T,\ p^0_2) = \mu^0_B\,(\text{solvat},\ T,\ p^0_1) + +\int_{p^0_1}^{p^0_2} V^\infty_B\,(\text{solvat},\ T,\ p)\,\mathrm{d}p.$$

Sensul notaţiei 101 325 Pa asociată cuvîntului „normal" cum ar fi de exemplu în „temperatură de fierbere normală" rămîne neschimbat. Totuşi se preferă expresia „T_{vap} (101 325 Pa)" sau „T^{l+g} (101,325 kPa)".

*. În cazul redactării unor materiale de specialitate în limbă engleză, se va folosi notaţia din revistele citate mai sus.

** În această lucrare p^0 = 101 325 Pa

N.T. În cazul textelor de limbă engleză, autorii sînt rugaţi să consulte şi să folosească notaţia din materialul original, citat mai sus.

Bibliografie

1. * * * *Manualul simbolurilor şi terminologiei pentru unităţi şi cantităţi fizico-chimice*, Pergamon Press: Oxford. 1979, pentru Anexa I.
2. * * * Forma provizorie a Anexei IV, *Pure & Appl. Chem.*, **51**, 1979, p. 393.
3. McGLASHAN, M. L. *Chemical Thermodynamics*, Academic Press: London. 1979.
4. MANSSON, M.; HUBBARD, W. N. *Experimental Chemical Thermodynamics* Vol. 1, chap. 5. Sunner, S.; Mansson, M.: editors. Pergamon Press: Oxford, 1978.
5. * * * *Recommendations for Measurement and Presentation of Biochemical Equilibrium Data. CODATA Bull.* 1976, 20.
6. * * * *Bull. Chem. Thermodyn.* 1979, 22, p. 475.
7. PITZER, K. S.; BREWER, L. y. *Phys. Chem. Ref. Data* 8, 1979, p 917; *High Temp. Sci.* 11, 1979, p. 49.

noutăţi pe meridiane

• conjunctură economică

O nouă prognoză privind consumul vest-european de gaze naturale

De mai bine de un deceniu, ţările vest europene s-au orientat tot mai mult spre înlocuirea ţiţeiului şi a derivatelor acestuia cu gaze naturale. Această tendinţă a fost generată atît de extinderea exploatării gazelor naturale din Marea Nordului, cît şi de creşterea preţului ţiţeiului. Dar o extindere masivă a utilizării gazelor naturale implică şi investiţii mari pentru reţele de distribuţie şi staţii intermediare de comprimare, ceea ce duce la necesitatea elaborării unor prognoze pe termen lung. S-a dovedit însă, pe parcursul trecerii timpului, că prognozele efectuate cu privire la necesarul de gaze naturale al ţărilor vest-europene au fost exagerate, la fiecare nouă variantă de prognoză, consumul de gaze naturale al acestor ţări la nivelul anului 1990 apărînd din ce în ce mai mic.

Astfel, într-o prognoză publicată în 1981, consumul de gaze naturale al ţărilor vest-europene în anul 1990 era apreciat la 221 mil.t echivalent ţiţei, pentru ca în luna octombrie a anului 1982 acesta să scadă la 206 mil.t echivalent ţiţei. La mijlocul anului 1984, o a treia prognoză determina consumul de gaze naturale al anului 1990 la sub 197 mil.t echivalent ţiţei, ca urmare „a reducerii indicelui de creştere a dezvoltării economice a acestor ţări."

În această situaţie, se manifestă net atît tendinţe de reducere a extracţiei de gaze naturale din zăcămintele proprii cît şi a reducerii importului de gaze naturale. Trebuie menţionat faptul că în deceniul trecut contractele încheiate cu principalele ţări exportatoare de gaze naturale, respectiv, Algeria, Uniunea Sovietică şi Norvegia porneau de la premisa unor creşteri spectaculoase ale consumului în perspectivă, aşa încît acum se apreciază că la nivelul anului 1990 disponibilităţile de gaze naturale ce alimentează ţările vest-europene vor depăşi consumul acestora. În aceste condiţii, producţia indigenă şi contractele de import vor fi operate la nivelele minime.

După ultima prognoză publicată în al doilea semestru al anului trecut, din consumul total de gaze naturale al ţărilor vest-europene în 1990, circa 57% va fi acoperit din zăcăminte proprii, iar 43% din import. Din Uniunea Sovietică, ţările vest-europene vor importa în anul 1990 circa 19% din consumul total de gaze naturale, ceea ce reprezintă 4,5% din consumul total de resurse energetice al acestora. În acelaşi an, importurile de gaze naturale din Norvegia vor reprezenta circa 14% din necesarul total de gaze al ţărilor vest-europene, iar importul din Algeria, circa 10%.

Ţinînd seama de evoluţia economiei ţărilor vest-europene, unii experţi apreciază că şi aceste consumuri sînt optimiste şi că nu vor fi integral realizate.

La nivelul anului 2000, consumul de gaze naturale al ţărilor vest-europene este apreciat între 193 şi 220 mil.t echivalent ţiţei. Limitele relativ foarte largi între care autorii studiului au fost constrînşi să stabilească acest necesar este datorat, în principal, marilor incertitudini cu privire la dezvoltarea economiei acestor ţări, precum şi la evoluţia preţurilor resurselor energetice. Din necesarul stabilit în aceste condiţii, se apreciază că producţia proprie va acoperi 89 mil. t echivalent ţiţei, în cazul în care consumul se va înscrie la limita inferioară prevăzută, (193 mil. t echivalent ţiţei) şi, respectiv, 108 mil. t echivalent ţiţei, în cazul în care consumul se prevede a atinge limita superioară (220 mil. t echivalent ţiţei).

Olanda va continua, cel puţin pe o perioadă de un deceniu, să deţină un rol important în aprovizionarea cu gaze naturale a ţărilor vest-europene. Pe baza unor noi studii de evaluare a rezervelor de gaze naturale, atît la zăcămintele de pe uscat, cît şi a celor marine terminate în anul trecut, a rezultat că rezervele acestei ţări depăşesc 400 mil. t echivalent ţiţei, situaţie în care guvernul olandez a aprobat sporirea cotei de gaze naturale pentru export şi contractarea exportului de gaze şi după anul 1990. În această situaţie, se estimează că la nivelul anului 2000 Olanda îşi va acoperi necesarul intern de gaze naturale estimat la 27 mil. t echivalent ţiţei şi va exporta 13 mil. t echivalent ţiţei, realizînd astfel o producţie totală de 40 mil. t echivalent ţiţei (mai mică decît cea care urmează a fi realizată în 1990, apreciată la 52 mil. t echivalent ţiţei).

În Anglia, unde se aşteaptă mărirea preţului gazelor naturale ca urmare a creşterii costurilor de extracţie din zăcămintele submarine, se apreciază că, la nivelul anului 2000, se va putea realiza o producţie de 40 mil. t echivalent ţiţei în cazul limitei maxime de consum pe ansamblul ţărilor vest-europene, menţionată anterior, sau o producţie de 30 mil. t echivalent ţiţei, în cazul limitei minime de consum total. Această cantitate este egală cu producţia atinsă de companiile engleze în anul 1982.

Exporturile de gaze naturale prevăzute de pe acum în cadrul contractelor de lungă durată ating, în anul 2000, în ţările vest-europene, circa 77 mil. t echivalent ţiţei.

Zona marină de la Sleipner situată în sudul platformei continentale norvegiene, care încă nu a fost exploatată, se apreciază că dispune de o rezervă de gaze naturale de circa 200 mil. t echivalent ţiţei, şi că, prin punerea ei în exploatare pînă la sfîrşitul acestui deceniu, va asigura pentru ţările vest-europene o producţie anuală de 11 mil. t echivalent ţiţei.

Din toate studiile efectuate pînă în prezent, rezultă că, la nivelul anului 2000, cantitatea efectiv importată de gaze naturale de către Anglia variază între 20 şi 55 mil. t echivalent ţiţei, cifra minimă rezultînd în ipoteza unui consum minim şi a unei producţii proprii minime. În ipoteza construirii unei conducte de gaze între Anglia şi Europa care să transfere un spor de producţie de gaze Europei, într-o anumită perioadă, o să preia, în alte perioade, importul efectiv de gaze s-ar reduce la 10 mil. t echivalent ţiţei.

Hydroc. Proc. 7/1984

M.L.

Tendinţe actuale în înlocuirea resurselor energetice convenţionale pe plan mondial

În ultimele două decenii, pe plan mondial s-a remarcat o tendinţă netă de reducere a consumurilor energetice, după ce în deceniile anterioare, economia mondială se caracteriza printr-o creştere continuă a consumurilor energetice. Fenomenul de oprire a creşterii consumurilor energetice din ultimele două decenii a fost determinat, în principal, de următoarele două cauze:

— preţurile resurselor şi în special ale ţiţeiului energetic, în preţuri constante, au fost în anul 1984 de cinci ori mai mari decît în anul 1973, situaţie în care în toată lumea energia a devenit mai scumpă pentru toţi consumatorii (industrie, transporturi, agricultură, comerţ sau consum casnic). Creşterea preţurilor a generat, în mod inerent, o reducere a consumurilor energetice;

— diversificarea resurselor energetice prin abordarea pe scară tot mai largă a utilizării unor resurse neconvenţionale sau a unor resurse convenţionale utilizate pînă în urmă cu două decenii pe scară mai restrînsă, sau chiar deloc, datorită costurilor mari de extracţie, şi care au devenit rentabile ca urmare a creşterii preţului ţiţeiului. Acesta este cel de-al doilea fenomen care caracterizează în etapa actuală situaţia energetică mondială. Cei doisprezece ani care au trecut de la primul şoc al preţului ţiţeiului, ani în care criza economiei mondiale s-a adîncit reducînd activitatea economică în multe ţări (şi în special în ţările în curs de dezvoltare), au generat o serie de măsuri ce pot fi grupate în două mari categorii, şi anume, măsuri care au efecte imediate şi măsuri care nu au efecte imediate.

Din prima categorie fac parte măsurile imediate de reducere a consumurilor energetice în toate domeniile şi în toate

țările. În această categorie, se înscriu atît măsurile luate în industrie și transporturi, cît și cele luate în consumul menajer și la iluminatul public.

Din a doua categorie fac parte atît măsurile de ordin tehnic al căror efect apare într-o perioadă de timp mai scurtă (1—2 ani) cum ar fi îmbunătățiri de izolații, îmbunătățiri de funcționare a generatoarelor termice și termoelectrice, realizarea de randamente energetice superioare la electromotoare prin înlocuirea tipurilor existente cu altele superioare din acest punct de vedere, precum și măsuri al căror efect apare după o perioadă de timp mai îndelungată (8—10 ani) și care sînt mult mai costisitoare (deschiderea de noi mine de cărbuni sau de șisturi bituminoase, proiectări și construcții de centrale termonucleare etc.

Pînă în anul 1973, cînd a avut loc primul șoc al petrolului, reducerea consumului de energie nu a constituit o preocupare majoră în majoritatea țărilor dezvoltate, ci, dimpotrivă, un indicator al nivelului de dezvoltare economică a acestora. În prezent, optica generală s-a modificat, în sensul că nivelul de dezvoltare economică a țărilor capitaliste dezvoltate este apreciat nu după consumul total de energie, ci după mărimea raportului dintre energia consumată în tone echivalent țiței și 1 000 dolari venit național brut. Desigur, acest raport variază de la o țară la alta și de la o regiune la alta, dar pentru aceeași zonă este important să se urmărească evoluția lui în timp. Dacă acest raport manifestă tendința de scădere, reflectă un fenomen pozitiv.

În tabelul 1 se indică evoluția acestui indicator pentru America de Nord și Europa de Vest, venitul național fiind exprimat în prețuri constante, 1975, pentru a nu deforma evoluția în timp a indicatorului sub influența proceselor inflaționiste.

Tabelul 1

	1973	1980	1983
America de Nord			
Consum de energie / 1000 $	0,85	0,75	0,67
din care:			
— consum de țiței / 1000 $	0,50	0,43	0,37
— consum de alte resurse energetice / 1000 $	0,35	0,32	0,30
Europa de Vest			
Consum de energie / 1000 $	0,53	0,46	0,42
din care:			
— consum de țiței / 1000 $	0,41	0,32	0,28
— consum de alte resurse energetice / 1000 $	0,12	0,14	0,14

Din examinarea tabelului rezultă că în timp ce în America de Nord, unde consumurile energetice erau în anul 1973 mult mai mari decît în țările vest-europene, s-a trecut, în decursul deceniului analizat, la o reducere simultană a tuturor resurselor energetice, în Europa de Vest, care atît acum un deceniu cît și în prezent prezintă indicatori de eficiență a consumurilor energetice mai buni decît America de Nord, s-a redus, în principal, consumul de țiței, consumul altor resurse energetice marcînd o ușoară creștere.

Pentru țările vest-europene membre ale OECD, Agenția Internațională a Energiei a dat publicității consumul total de resurse energetice exprimate în mil. t echivalent țiței și defalcat pe resurse și principalele sectoare consumatoare, prezentat în tabelul 2.

Tabelul 2

	1973	1983	Diferența (1983—1973)
Consum industrial			
— țiței	1 424	1 274	—150
— cărbune	296	262	—34
— gaze	482	484	+2
— electricitate	289	359	+70
Consum în transporturi			
— țiței	354	359	+5
Consum casnic și în comerț			
— țiței	364	275	—89
— cărbune	58	62	+4
— gaze	236	284	+48
— electricitate	148	209	+61

Din examinarea tabelului 2, rezultă că, în țările vest-europene, în cursul unui deceniu (1973—1983), consumul de țiței și implicit de produse petroliere a scăzut, atît în industrie, cît și în comerț și în utilizări casnice, crescînd în schimb consumul de electricitate care a rezultat în principal, din creșterea capacităților de producție a centralelor nucleare.

Datele prezentate reflectă eforturile făcute pe linia reducerii consumurilor energetice și pe linia înlocuirii țițeiului cu alte resurse. Pe linia reducerii consumurilor energetice, trebuie subliniate eforturile și totodată rezultatele obținute în acțiunea de conservare a energiei prin reducerea pierderilor și prin creșterea randamentelor generatoarelor de căldură. În prezent, ca urmare a eforturilor depuse, randamentele termice au crescut, de la 70% pentru cazurile convenționale, la 95% pentru dispozitivele de încălzire cu condensație. În perioada 1980—1990, se apreciază că randamentele termice vor crește, în continuare, la 130—180%, prin folosirea unor pompe de căldură acționate termic.

Și în sectorul transporturilor s-au realizat importante reduceri ale consumurilor de combustibili. Un exemplu reprezentativ îl constituie evoluția medie a consumului de produse petroliere, în l/100 km, la automobilele noi, în S.U.A., R.F. Germania și Japonia în perioada 1973—1982.

	1973	1978	1982
S.U.A.	18,8	13,1	8,7
R. F. Germania	10,3	9,6	8,5
Japonia	10,5	8,8	7,7

Aceste valori reprezintă consumurile medii. La automobilele de mic litraj se întîlnesc consumuri frecvente de 4—5 l/100 km, așa încît, în Europa, se apreciază că, în prima parte a următorului deceniu, consumul mediu va fi de sub 6 l/100 km. Reduceri importante de consumuri energetice s-au făcut și se vor face și în viitor și în consumul casnic de resurse energetice. Astfel, în Franța, consumul mediu pentru încălzirea unei locuințe cu gaze a fost de 2,6 t/an echivalent țiței, în anul 1973. Ca urmare a măsurilor de îmbunătățire a izolației locuinței, acest consum a scăzut la 2,0 t/an echivalent țiței, în anul 1976, iar ca urmare a utilizării cazanelor de încălzire cu condensator, consumul a scăzut, în continuare, la 1,6 t/an echivalent țiței, în anul 1982. Ca urmare a introducerii pompelor de căldură, se apreciază că în anul 1988 consumul mediu de energie al unei locuințe se va reduce la 1 t/an echivalent țiței, respectiv, de 2,6 ori mai puțin decît în anul 1973. Această tendință de reducere a consumului energetic apare în aproape toate țările mari consumatoare de energie. Astfel în S.U.A., unde consumul de energie pe locuință, exprimat în tone echivalent țiței/an a crescut de la 3,2 în 1960 la 3,4 în 1965 și, respectiv, 3,7 în 1970, a început să scadă la 3,3

în 1975, astfel că, în prezent, ajunge la nivelul celui realizat în anul 1960.

Toate aceste reduceri și altele nemenționate încă, se datorează efortului depus de specialiștii din toată lumea pentru realizarea unor tehnologii noi, care să asigure un randament mai ridicat de conservare a energiei. Extinderea noilor tehnologii implică însă mari eforturi de investiții și pînă acum pragul limită la care se acceptă investiții noi pe linia conservării energiei (și implicit a economisirii ei) nu depășește 250 de dolari pentru fiecare tonă de echivalent țiței economisit sumă ce reprezintă, de fapt, prețul maxim atins la începutul anului 1983 al tonei de țiței.

O altă cauză care a dus la reducerea consumului de țiței pe locuitor a fost reducerea producției de produse energointensive ca oțelul, produsele petrochimice etc.

Toate aceste măsuri au dus la reducerea indicatorului de consum energetic în tone echivalent țiței/1 000 $ venit național brut, din 1973 și pînă în 1984, cu 17,4% în S.U.A., cu 20,8% în Anglia și cu 14,3% în Franța, pentru a nu cita decît cîteva exemple. Fenomenul este general.

Acțiunea de înlocuire a țițeiului cu alte resurse energetice a fost inițiată de majoritatea statelor lumii după anul 1973. Efectul acestei acțiuni se reflectă și în evoluția ponderii țițeiului în obținerea energiei electrice, în perioada 1973—1982.

Astfel, pe ansamblul țărilor europene, ponderea țițeiului și a derivaților săi la obținerea energiei electrice a scăzut de la 24,4% în anul 1973, la 15,4% în anul 1982, iar pentru țările membre OECD de la 24,0 la 12,0 în aceeași perioadă, ceea ce reprezintă practic o reducere de 50%. În America de Nord, acțiunea de reducere a ponderii țițeiului în obținerea energiei electrice a fost și mai mare, respectiv, de la 16,2% în 1973 la 5,5% în 1982, ceea ce reprezintă o reducere cu 2/3. Această acțiune nu trebuie considerată însă încheiată, conform programelor fiecărei țări ea fiind în plină desfășurare, în continuare, pînă la sfîrșitul acestui secol. Astfel, din datele publicate în țările membre ale OECD, acestea vor reduce ponderea țițeiului în producția energiei electrice la 10,9% în anul 1985 și, respectiv, la numai 4,2%, în anul 2000.

În consumul de energie din sectorul comercial și în cel gospodăresc, țițeiul a început să fie înlocuit cu gaze naturale sau cu energia electrică obținută din alte resurse. Ca urmare a acestei situații, ponderea energiei electrice în aceste sectoare în țările membre ale OECD a crescut, de la 18,4% în 1973, la 25% în 1982, iar ponderea gazelor naturale, în aceleași țări, de la 29,3% în 1973, la 34% în 1982. Procesul se pare că va continua pînă în anul 2000 în aceste țări, ponderea energiei electrice și a gazelor din consumul total de energie al celor două sectoare menționate prevăzîndu-se a depăși 77% din consumul total.

În sectorul transporturilor, ponderea țițeiului în consumul energetic total al țărilor membre OECD este de 99%, mici cantități de energie electrică de proveniență hidraulică sau nucleară fiind folosite de rețelele feroviare electrificate. Întrucît acest sector prezintă cel mai mare grad de dependență de petrol, s-au făcut cele mai ample investigații în vederea înlocuirii acestuia, pînă în prezent întrevăzîndu-se trei căi posibile.

Prima cale de renunțare la țiței este recurgerea la altă formă de energie, de exemplu, la energia electrică. În acest domeniu, cu toate eforturile făcute, rezultatele nu sînt satisfăcătoare, mai ales datorită depozitării energiei. Astfel, un automobil electric pentru aceeași distanță, trebuie să transporte, în locul unei cantități date de hidrocarburi lichide, acumulatori cu plumb a căror greutate este de 20 de ori mai mare. Cercetările extinse ce s-au desfășurat în ultimii ani pe plan mondial pentru folosirea unor noi tipuri de acumulatori au permis reducerea acestui raport de la 20 la 7 și apoi la 4, raport ce este încă mare.

O a doua cale de renunțare la țiței ar fi folosirea altui combustibil, ca de exemplu: hidrogen, gaze combustibile provenite din gazeificarea lemnului, metanol, etanol etc.

Folosirea hidrogenului ridică serioase probleme de depozitare și vehiculare a acestuia, de la instalația în care se obține pînă la cele cu care este echipat automobilul. Toare variantele studiate, inclusiv cea a unei pile cu combustibil care să alimenteze un electromotor, nu au permis obținerea unor rezultate satisfăcătoare care să ducă la extinderea acestui gaz combustibil.

Compușii organici oxigenați, ca metanolul, etanolul, metilterțiarbutileterul, apar la prima vedere ca o alternativă avantajoasă de înlocuire a hidrocarburilor în motoarele cu explozie datorită, în principal, cifrei octanice mari (100—130). Dar ei prezintă totodată proprietăți fizico-chimice foarte diferite de ale hidrocarburilor (presiune de vapori, căldură de vaporizare, căldură specifică, viteză de ardere etc.) așa încît, pentru a-i utiliza în condiții optime, este necesară construirea unor noi tipuri de motoare. Deși apar multe dificultăți la aplicarea pe scară largă a unei astfel de soluții (construcția unor mari capacități de producție pentru obținerea lor, fapt ce reprezintă volume mari de investiții, crearea unei noi rețele de desfacere, noi emisiuni de noxe poluante, ca în cazul metanolului în timpul depozitării, sau a aldehidelor în gazele de ardere), ea nu este lipsită de interes, întrucît duce la îmbunătățirea randamentului motoarelor cu 10—30% și reduce volumul noxelor de oxid de carbon și de oxizi de azot.

Din cele prezentate, rezultă că soluția de înlocuire a hidrocarburilor cu compuși organici oxigenați este foarte greu de realizat; de aceea s-a propus folosirea acestora în amestec cu hidrocarburile, variantă ce prezintă, în comparație cu situația existentă (folosirea exclusivă a hidrocarburilor), următoarele avantaje:

— amestecurile pot fi folosite la parcul de automobile existente fără modificări tehnice, sau cu modificări minime;
— se poate folosi majoritatea sistemelor actuale de distribuție a combustibililor;
— cantitățile de compuși oxigenați sînt relativ mai mici decît în cazul folosirii lor în exclusivitate, situație în care pot fi mai ușor de realizat cu investiții inerent mai mici.

Din aceste motive, unii compuși oxigenați au și început să fie utilizați în amestec cu hidrocarburile. Astfel, în S.U.A. și Brazilia, etanolul este utilizat în proporție de 10—15%, iar metanolul, butanolul și metilterțiarbutileterul în proporție de sub 10% în S.U.A., R.F.G., și Franța. La nivelul anului 1983, consumul de compuși oxigenați din consumul total de combustibil pentru automobile a fost următorul;

— S.U.A., 0,5%, respectiv, 1,23 mil. t etanol și 150 000 t metanol;
— Brazilia, 40%, respectiv, 3,5 mil. t etanol;
— R.F.G., 3%, respectiv, 60 000 t metanol și ceilalți alcooli.

Cea de-a treia cale de renunțare la consumul de țiței constă din utilizarea unor hidrocarburi obținute din alte resurse decît țițeiul.

Această cale ar prezenta o serie de avantaje pentru consumatori, care nu trebuie să modifice motoarele existente și nici actualul sistem de distribuție a combustibililor de la producători la consumatori.

Cea mai promițătoare materie primă pentru obținerea hidrocarburilor după țiței este cărbunele de care omenirea dispune în rezerve uriașe.

Din aceste motive, cercetările axate pe chimizarea cărbunilor au luat în ultimul deceniu o amploare deosebită, cele mai mari eforturi concentrîndu-se pe gazeificarea și pe lichefierea cărbunilor.

Gazeificarea cărbunilor cu ajutorul oxigenului urmată de sinteza de hidrocarburi prin sinteza Fischer Tropsch este aplicată industrial în Africa de Sud, unde în prezent se prelucrează pe această cale 2,5 mil. t cărbuni anual și unde se prevede creșterea capacității de prelucrare la 4,5 mil. t/an, în viitorul apropiat. Acest procedeu prezintă o serie de dezavantaje, ca de exemplu; obținerea simultană de produse foarte variate (gaze, benzină, fracțiuni lichide grele și reziduuri) care trebuie rafinate prin prelucrări speciale (desulfurări, reformări etc.) ce implică instalații foarte mari (80 000—100 000 $/baril/zi).

O altă cale de gazeificare ce pare a prezenta mult interes este cea din care gazul de sinteză este integral transformat în metanol, iar acesta din urmă, în hidrocarburi, prin procedeul Mobil MTG.

Pe linia lichefierii cărbunilor, s-au pus la punct procedee de hidrogenare a acestora pentru obținerea unui țiței brut sintetic care prin prelucrări corespunzătoare duce la obținerea

de combustibili lichizi de tipul benzinelor. Deși pe linia chimizării cărbunilor prin lichefiere unele procedee se află într-un stadiu foarte avansat, ele nu sînt încă aplicate industrial, din motive economice. Pentru ca aceste procedee să fie competitive, respectiv, ca benzinele sintetice să revină la un preț de sub 25 $/baril, trebuie ca prețul cărbunelui să nu depășească 25 $/t. La un preț internațional actual al cărbunelui de circa 50 $/t, barila de țiței ar trebui să revină la peste 40 $, situație care nu corespunde realității, ea fiind în prezent sub 30 $. De altfel, prețurile medii la benzină și motorină în anul 1983, f.o.b. Rotterdam, au marcat o scădere față de 1982 de 12% la benzină, de la 323 $/t la 283 $/t, iar la motorină o scădere de 14 %, de la 290 — 250 $/t, (conform datelor publicate de revista Chemische Technik 8/84).

Din aceste motive, experții apreciază că, pînă la sfîrșitul acestui secol, cărbunele nu va putea aduce un aport important în obținerea hidrocarburilor lichide, în locul țițeiului, deși acesta, conform datelor prezentate la cel de-al 11-lea Congres Mondial al Petrolului ce a avut loc la Londra în anul 1984, cu tema: „Țiței pentru secolul următor", se găsește în cantități suficiente pentru a acoperi necesarul omenirii pe o perioadă de cel puțin trei decenii (Chemische Industrie 8/84). În sprijinul acestei afirmații vine și constatarea că prognozele făcute acum un deceniu pentru sfîrșitul acestui secol prevedeau o capacitate mondială de lichefiere de 30—100 mil. t echivalent țiței, în timp ce prognozele mai recente prevăd pentru anul 2000, în funcție de gradul lor de optimism, un nivel de producție de numai 10—20 mil. t echivalent țiței.

Un alt înlocuitor al țițeiului este gazul natural, care poate fi folosit direct în motoare. Greutatea mare a rezervoarelor cu care trebuie echipate automobilele, precum și autonomia relativ limitată pe care le-o conferă a dus la utilizarea restrînsă a acestui înlocuitor. În schimb gazul natural poate fi transformat cu ușurință în gaz de sinteză prin reformarea cu vapori de apă și apoi în metanol, care la rîndul său poate fi transformat în benzine prin procedeul Mobil. În Noua Zeelandă, unde există mari rezerve de gaze naturale, se construiește prin procedeul descris o uzină de benzină sintetică cu o producție de 40 000 t/an. Pentru ca procedeul să fie economic, gazul natural trebuie să fie foarte ieftin, respectiv, sub 2,5 $/mil. BTU.

O ultimă sursă de hidrocarburi o constituie nisipurile și șisturile bituminoase, pentru care omenirea dispune de rezerve suficiente. Cu toate acestea, perspectiva utilizării lor pînă la sfîrșitul acestui secol nu este deloc optimistă, întrucît investiția specifică este foarte mare (între 50 000 și 80 000 $/baril/zi) iar în exploatarea lor mai există încă unele dificultăți tehnologice. Cu toate acestea, obținerea de hidrocarburi lichide din șisturi și nisipuri bituminoase poate atinge, în anul 2000, 60—90 mil. t echivalent țiței.

Hydroc Proc. 8/84

M.L.

• tehnico-științifice

Noutăți în biotehnologie

Obținerea de proteine monocelulare de uz furajer care a fost realizată pe scară industrială pornind de la N-parafiner, dar nu se extinde, datorită faptului că proteinele vegetale din soia au devenit mai ieftine decît cele din N-parafine, ca urmare a creșterii prețului țițeiului în ultimele decenii, nu a fost abandonată. Microbiologii cercetează noi materii prime nedeficitare și ieftine în același timp, precum și noi microorganisme, care să permită obținerea de proteine monocelulare de uz furajer, în condiții competitive.

Astfel, o societate denumită Provesta Corporation, aparținînd companiei Philips Petroleum, a realizat în fază de laborator și pilot un nou produs pe bază de drojdie, folosind ca materii prime metanolul, etanolul și diferiți hidrați de carbon, precum și amoniac și săruri minerale. Noua drojdie de uz furajer va intra în concurență cu proteinele monocelulare realizate de ICI în Anglia (Pruteen) și de Hoechst în R.F. Germania. În prezent, compania Provesta construiește o instalație semiindustrială pentru obținerea acestei drojdii cu ajutorul unei tehnologii foarte simple în fermentatoare convenționale, echipate cu dispozitive de amestecare, în care se obțin concentrații mari ale drojdiei (pînă la 150 g/l, față de 30—40 g/l, cît rezultă prin celelalte procedee).

Drojdia obținută prin acest nou procedeu, denumită Provesteen, are un conținut de 60% proteine și conține, de asemenea, vitamine și săruri minerale.

Produsul este testat sub controlul Universității de Stat din Iowa la o serie de crescătorii de animale, de mai mulți ani. În paralel, se efectuează cercetări la Institutul de Tehnologie Massachusetts din Boston, cu privire la demonstrarea lipsei de toxicitate a Provesteenului ca aditiv la hrana umană pe aceeași cale metodologică pe care s-a demonstrat lipsa de toxicitate a unei drojdii obținută în cultură pură de către compania Amoco. Trebuie menționat faptul că pentru obținerea unei drojdii furajere cu un conținut ridicat de aminoacizi esențiali, compania Phillips a recurs la o serie de manipulări genetice, care au dus la un microorganism corespunzător.

Compania ICI, care deține o tehnologie proprie și o instalație industrială de 50 000 t/an pentru obținerea proteinei monocelulare Prutten din metanol, a anunțat recent o colaborare cu compania Rank Hovis pentru industrializarea unei proteine obținute cu ajutorul unui fung din specia Fusarium graminearium, pe care această din urmă companie l-a produs într-o instalație pilot cu o capacitate de producție de 50 t/an.

În cadrul programului de colaborare, se prevăd două etape, și anume: o primă etapă în anii 1985—86 pentru obținerea acestei microproteine la nivel de 1000 t/an, în vechea instalație pilot ICI care se va adapta necesităților tehnologice ale noului produs. Producția rezultată este destinată experimentării largi a microproteinei rezultată prin noul procedeu. Cheltuielile necesare acestei experimentări sînt estimate la circa 5 mil. lire. În cea de-a doua etapă a programului de colaborare, urmează realizarea unei instalații industriale de fabricare a microproteinelor cu o capacitate de producție de 30—60 000 t/an. Întrucît actuala instalație industrială de proteine monocelulare a companiei ICI de la Billingham dispune de o rezervă importantă de capacități, s-a emis ca variantă și ipoteza fabricării microproteinei în această instalație, decizia finală fiind determinată de datele de eficiență ce se vor obține în instalația pilot.

Mediul de cultură a mucegaiului folosit pentru obținerea microproteinei este siropul de glucoză obținut prin hidroliza amidonului din diferite resurse vegetale (cereale, cartofi, orez etc.). În siropul de glucoză, se introduc cantități mici de săruri minerale și urme de metale. Apoi, mediul de cultură astfel pregătit se sterilizează și se introduce în fermentator la temperatura de 31—32 °C și un $pH = 6$. Aerul steril se introduce în fermentator pe la baza acestuia și are un dublu rol, și anume, cel de a introduce oxigenul necesar reacției precum și cel de realizare a unui amestec continuu a mediului de cultură în timpul procesului

de fermentație. Datele experimentale obținute pînă în prezent duc la concluzia că microorganismul folosit în condițiile menționate își dublează masa, la fiecare cinci ore.

După fermentație proteina rezultată este separată de mediul de cultură. Produsul brut separat este trimis într-o instalație, în care are loc separarea parțială a acidului ribonucleic, destinat consumului uman, de masa brută, care apoi se usucă și se supune unor procese de condiționare.

Randamentul raportat la glucoză este de 1 kg proteină din 2 kg glucoză, dacă nu se separă acidul ribonucleic. În cazul în care acesta se separă, pentru 1 kg de proteină sînt necesare circa 3 kg glucoză.

În afara progreselor descrise pe linia obținerii unei producții de proteine din materii prime vegetale, mai este de semnalat un procedeu nou de obținere a alcoolului etilic din aceleași materii prime, în care fermentația durează de 4 ori mai puțin (deci o investiție specifică aproape proporțional redusă) decît în procedeele convenționale de fermentație cu ajutorul drojdiei. Noul procedeu pus la punct de Universitatea din New South-Wales folosește ca agent de fermentație un microorganism modificat genetic, din specia *Zymomonas mobilis*. Noul procedeu, brevetat atît în Anglia cît și în S.U.A., a fost concesionat în Australia, unde este experimentat într-o instalație pilot înainte de a fi trecut într-o instalație industrială.

Compania vest-germană Merck a pus la punct o nouă tehnologie pentru obținerea pe scară industrială a vaccinului pentru prevenirea hepatitei B prin manipulări genetice efectuate asupra celulelor de drojdie de bere.

Procedeul a fost concesionat și companiei japoneze Shionagi, care este cea mai mare producătoare de antibiotice din Japonia. Ca urmare a manipulărilor genetice realizate, drojdia de bere produce antigeni virali, care servesc la rîndul lor la prepararea vaccinului. Compania care a preluat această tehnologie apreciază că producția de vaccin va fi foarte mare, întrucît în Extremul Orient hepatita B este extrem de răspîndită și se apreciază că poate provoca cancere hepatice, de asemenea răspîndite în acea zonă a lumii.

Tot pe linia hepatitei B, în S.U.A., autoritățile FDA au aprobat testul de culoare pentru diagnostic cu ajutorul unor anticorpi monoclonali produși de compania Centrocor.

Compania nord-americană Genex Corporation a lansat pe piață o nouă enzimă proteolitică, sub denumirea comercială Proto, destinată curățirii și desfundării instalațiilor de canalizare menajere. Introdus în chiuvete și căzi de baie, noul produs se scurge prin instalațiile de canalizare care sînt, de obicei, înfundate cu resturi de păr, pe care le hidrolizează într-un timp foarte scurt, desfundînd astfel conductele de canalizare. Autorii produsului afirmă că aceasta permite o curățire mai blîndă și mai sigură a rețelelor menajere de canalizare, și, ceea ce este foarte important, costă mai puțin decît operațiile de curățire efectuate pînă în prezent.

Compania japoneză producătoare de semiconductori NEC a pus la punct, pentru prima dată în lume, un contor biologic, cu ajutorul unei membrane enzimatice. Cu ajutorul acestui contor biologic, se poate doza, în mici cantități de sînge, glucoza, proteinele, ureea și a colesterolului. Compania apreciază că astfel de dispozitive vor putea fi utilizate în procese de fermentație și în controlul poluărilor provenite din industrie. Se consideră că, în anul viitor sau în cel următor, aceste dispozitive vor fi lansate pe piață.

Compania Biotechnic International a trecut la aplicarea pe scară tot mai largă a procedeelor de producere a proteinelor, prin modificări genetice care obligă microorganismele modificate să producă cantități mari din proteinele dorite. Un exemplu îl constituie producția proteinei T4 DNA — lipază, în proporție de 20% din cantitatea totală de proteine a celulei.

Această nouă tehnologie se apreciază că va crea noi domenii de utilizare, atît în medicină și cosmetică, cît și în nutriție. Și, legat tot de procesul de nutriție, ar trebui menționat și un nou agent de îndulcire natural descoperit și extras de un grup de cercetători de la Universitatea din Ierusalim din frunzele unui arbust ce crește în Paraguai, denumit *Stevia rebanaliana*.

Noul produs, steviosidul, care în prezent poate fi obținut pe scară industrială are avantajul că este acaloric (pentru diabetici și obezi), este de 200 ori mai dulce decît zahărul și este stabil la fierbere (față de zaharină care se descompune în timpul fierberii sau coacerii alimentelor).

ECN 1142—43—1984

M.L.

Unele criterii de determinare a eficienței economice a activității de cercetare din domeniul chimiei în țările vest-europene

Pînă în prezent nu există criterii unice, unanime acceptate, pentru determinarea eficienței economice a activității de cercetare din domeniul chimiei, întrucît fiecare criteriu folosit nu este, singur, îndeajuns de reprezentativ. Din acest motiv, majoritatea specialiștilor recurg simultan la mai multe criterii, fiecare din ele fiind întotdeauna folosit pentru compararea activității unui grup de cercetători cu cea a altui grup avînd același domeniu de activitate sau unul foarte apropiat.

Recent, în cadrul companiei olandeze DSM, s-a inițiat un studiu privind eficiența activității de cercetare la 17 dintre cele mai mari companii chimice din țările capitaliste, din care 9 își au sediul în țările vest-europene, iar celelalte 8 în S.U.A. În acest scop, s-a cercetat, cu ajutorul computerului, din Revista Chimical Abstracts, numărul de brevete înregistrate în perioada 1981—1983 și, din datele publicate de firmele respective, cheltuielile efectuate cu cercetarea și dezvoltarea în perioada 1974—1982, raportînd cheltuielile totale la numărul total de salariați al firmei respective. Datele culese sînt prezentate în tabelul 1. Din examinarea comparativă a acestor date, nu se poate trage nici o concluzie netă. Totuși, se desprind următoarele aspecte:

— în general, firmele care cheltuiesc mai mult cu activitatea de cercetare raportată pe salariat prezintă și cel mai mare număr de brevete înregistrate, deși considerăm că problema eficienței cercetării nu este reprezentativ exprimată prin numărul brevetelor, ci prin calitatea acestora;

— se apreciază ca o activitate de cercetare intensă aceea în care numărul de brevete pe 1 000 de salariați, în perioada 1981—83, este mai mare decît 9, ca o activitate medie aceea în care numărul de brevete în aceleași condiții variază între 5 și 9, și o activitate slabă cea în care numărul de brevete este, în aceleași condiții, sub 5;

— este posibil ca neconcordanța directă dintre cheltuielile de cercetare și numărul de brevete dintre o companie și alta să fie determinată de profilul acestora și chiar de modul de organizare. Compania DSM a adîncit studiul inițiat și a ajuns la concluzia că un indicator

Tabelul 1

Denumirea companiei	Număr de brevete la 1 000 salariați, 1981—83	Cheltuieli pentru cercetare, $/salariat și an, 1974—82
BASF	15,8	3 350
Dow Chemicals	15,5	4 700
Cyanamid	12,5	2 750
Bayer	10,4	2 750
Monsanto	9,6	2 750
Du Pont	8,6	3 200
Hoechst	8,3	2 800
UCC	8,0	1 450
Allied Chemicals	7,6	1 700
ICI	6,8	2 250
Celanese	6,6	1 900
Rhône Poulenc	5,6	1 450
Hercules	6,3	2 600
DSM	5,3	1 450
AKZO	3,2	2 380
Montedison	2,2	1 300
Solvay	1,2	2 000

Tabelul 2

Compania	Valoare calculată	Valoare cheltuită	Abatere, %
Akzo	594	620	+4,4
Allied	192	186	—3,3
BASF	1 117	1 174	+6,1
Bayer	1 170	1 550	—12,4
CdF Chimie	266	207	—22,3
Dow Chemical	420	460	+9,5
Hoechst	1 570	1 561	—0,6
ICI	244	244	0

și mai reprezentativ al eficienței activității de cercetare ar fi procentul din valoarea vînzărilor anuale ce ar trebui afectat cercetării și dezvoltării pentru ca aceasta să fie eficientă.

Acest procent diferă după profilul companiei, în continuare indicîndu-se cîțiva indici pe subramuri ale industriei chimice, exprimați în prețuri 1982.

— industria gazelor 0,75
— fibre sintetice 3,40
— agrochimicale (antidăunători) 8,20
— industria de medicamente 10,30

Autorii studiului apreciază că orice abatere de maximum 10% peste limitele indicate trebuie apreciată ca normală, dar abaterile mai mari trebuie să constituie obiectul unor analize speciale, întrucît nu apar, la prima vedere, raționale.

Cu ajutorul acestor indici, s-au calculat sumele teoretice ce ar trebui afectate cercetării în anul 1982, în mii dolari, și s-au comparat cu cele efectiv cheltuite, determinîndu-se și mărimea abaterii în procente — tabelul 2.

Din tabelul 2, rezultă că indicatorii propuși dau o imagine orientativă destul de apropiată de realitate, cu privire la mărimea cheltuielilor de cercetare ce pot fi suportate de o companie în cursul unui an, dar nu și la eficiența economică a acestei activități, care depinde de foarte mulți factori și, în special, de conjunctură și de avantajele economice pe care, ca rol al cercetării, noul produs sau noul procedeu îl aduce.

Datorită acestui fapt, se apreciază că nu se poate pune problema găsirii unuia sau a cîtorva criterii unice de determinare a eficienței economice a activității de cercetare, cu atît mai mult cu cît, în unele cazuri, aportul acestei activități are și laturi sociale, ca de exemplu în combaterea cancerului.

ECN II42/1984

M.L.

O prognoză privind evoluția producției de chimicale fine și specialități în țările vest-europene

Într-un studiu de prognoză dat publicității în al doilea semestru al anului trecut, se apreciază că consumul de chimicale fine și specialități al țărilor vest-europene, care a atins 22 mrd. $ în 1983, va atinge 33 mrd. $ în 1990 și, respectiv, 68 mrd. $ în anul 2000.

Această dezvoltare, care implică un indice mediu anual de creștere al consumului cu 6,5%, este apreciată ca cea mai dinamică dezvoltare a vreunei subramuri a industriei chimice din țările menționate.

Din același studiu rezultă că consumul total de chimicale fine și specialități al țărilor capitaliste a atins în anul 1983 65 mrd. $, din care peste 46% s-a realizat pe continentul nord-american, 15% în Japonia și aproape 34% în țările vest-europene.

Dintre țările vest-europene, cel mai mare consumator este R. F. Germania, cu circa 23,5% din consumul acestei zone, urmată de Anglia cu 17,5%, de Franța cu 17,2% și de Italia cu 13,6%. Din consumul total de chimicale fine și specialități al țărilor vest-europene, peste 70%, respectiv, circa 15,4 mrd. $, reprezintă produsele finite, restul fiind produse funcționale (sfera acestor noțiuni rezultă mai clar din tabelul 1, care prezintă dinamica consumului de produse finite în milioane dolari în țările vest-europene, în perioada 1990—2000.

Dinamica consumului de produse funcționale în țările vest-europene în milioane dolari în perioada 1990—2000 este redată în tabelul 2.

Din examinatea tabelelor 1 și 2 rezultă că fiecare grupă de produse prezintă indici de creștere a desfacerii diferiți. În ceea ce privește dinamica desfacerii acestor produse în țările vest-europene în perioada 1985—1990, se apreciază că chimicalele foto vor cunoaște un indice mediu anual de 30%, cele destinate industriei electronice un indice mediu anual de 12%, reactivii pentru diagnostic

Tabelul 1

Produse finite	1900	1995	2000
Medicamente de uz veterinar	2 930	4 100	6 315
Chimicale pentru industria electronică	1 735	3 050	5 855
Pesticide	2 750	3 520	4 925
Aditivi alimentari	1 900	2 795	4 500
Reactivi pentru diagnostic	1 230	1 980	3 485
Chimicale pentru extracția țițeiului	1 215	1 870	3 160
Agenți de curățire de uz industrial și casnic	2 000	2 320	2 970
Chimicale pentru epurarea apei	1 575	2 015	2 820
Aditivi pentru materiale plastice	1 260	1 675	2 460
Chimicale foto	915	1 345	2 165
Aditivi pentru uleiuri	875	1 015	1 300
Ingrediente pentru compoundarea cauciucului	425	540	720
Chimicale pentru industria textilă	365	470	660
Reactivi de laborator	330	440	645
Chimicale folosite în rafinării	225	290	410
Chimicale folosite la automobile	225	295	405
Aditivi pentru industria hîrtiei	320	410	575

Tabelul 2

Produse funcţionale	1990	1995	2 000
Arome sintetice	1 310	1 740	2 550
Materiale plastice speciale	960	1 475	2 500
Adezivi şi materiale de etanşare	1 150	1 610	2 475
Catalizatori	935	1 195	1 675
Coloranţi	830	1 010	1 345
Enzime	390	630	1 100
Pigmenţi	730	845	1 080
Plastifianţi	450	660	1 065
Elasotomeri speciali	395	580	920
Agenţi tensioactivi	450	600	885
Agenţi de aglomerare şi îngroşare	465	595	830
Biocide	440	565	790
Lubrefianţi sintetici	200	350	675
Produse antiinflamabile	270	360	530
Inhibitori de coroziune	190	245	345
Antispumanţi	215	240	310
Antioxidanţi	200	235	300
Agenţi de chelare	115	175	260
Agenţi de absorbţie a razelor ultraviolete	50	65	90

Tabelul 3

Ţara	1983	1990	1995	2000
R.F. Germania	5 165	8 060	11 125	16 680
Anglia şi Irlanda	3 860	6 075	8 400	12 585
Franţa	3 800	5 830	7 900	11 650
Italia	3 000	4 575	6 175	8 965
Belgia, Olanda, Luxemburg	2 280	3 165	4 000	6 700
Suedia, Norvergia, Danemarca şi Finlanda	1 540	2 150	2 700	4 550
Austria şi Elveţia	925	1 285	1 625	2 715
Alte ţări vest-europene	1 420	1 960	2 500	4 157
Total	22 000	33 100	44 425	68 000

10%, chimicalele pentru extracţia ţiţeiului 9% şi aditivii alimentari 8%, pentru a nu prezenta decît cîteva subgrupe de produse mai reprezentative din marea grupă de produse finite.

În ceea ce priveşte dinamica consumului de produse funcţionale în aceeaşi perioadă şi în aceleaşi ţări, din studiul menţionat rezultă că lubrefianţii sintetici vor cunoaşte un indice mediu anual de creştere a consumului de 12%, enzimele de 10%, materialele plastice speciale de 9%, plastifianţii de 8% şi elastomerii speciali tot de 8%.

Desigur, aceşti indicatori diferă de la o ţară la alta şi de la un an la altul, în funcţie de evoluţia economică a ţării respective şi, în special, de evoluţia industriei chimice din ţara respectivă. Experţii apreciază, însă, că noile legislaţii legate de securitatea muncii şi de sănătatea publică şi a îmbunătăţirii mediului înconjurător constituie elemente ce vor stimula dezvoltarea consumului şi, implicit, a producţiei de chimicale fine şi specialităţi în anii care urmează. Evoluţia consumului total de chimicale fine şi specialităţi exprimate în mil. $ şi defalcate pe ţări şi ani este prezentată în tabelul 3.

Această dinamică mai este condiţionată în mare măsură şi de introducerea noilor tehnologii, în toate domeniile de activitate. După institutul britanic Information Research Ltd., ultimul deceniu şi jumătate al acestui secol se caracterizează prin următoarele zece tehnologii de vîrf: robotica şi tehnologia senzorilor; proiectarea şi producţia computerizată; ingineria genetică; tehnologii de prelucrare a biomasei; tehnologia microcomputerilor; introducerea fibrelor optice în telecomunicaţii; tehnologii moderne şi eficiente de reciclare a materialelor; sisteme noi de depozitare şi distribuţie a energiei; materiale mixte; noi agenţi peliculogeni şi de tratament al suprafeţelor.

Pentru a satisface aceste tendinţe în industria chimicalelor fine şi a specialităţilor este necesar să se dezvolte o amplă activitate de cercetare şi dezvoltare. În continuare, se exemplifică direcţiile principale de cercetare în cadrul cîtorva din subgrupele amintite:

— în subgrupa medicamentelor de uz veterinar, aditivi furajeri, care să îmbunătăţească digestia hranei, medicamente per orale pentru implant biodegradabile, produse noi biotehnologice cu valoare nutritivă mare;

— în subgrupa catalizatorilor, catalizatorii pentru hidrotratare;

— în subgrupa cimenturilor, acceleratori şi plastifianţi;

— în subgrupa cosmeticelor, absorbanţi de ultraviolete, arome sintetice;

— în subgrupa reactivilor pentru diagnostic, reactivi monoizotropici, pentru teste de imunitate;

— în subgrupa chimicalelor pentru electronică, materiale pentru celule fotovoltaice, materiale pentru obţinerea plasmei, pelicule conductibile;

— în subgrupa enzimelor, sisteme de imobilizare a acestora cu menţionarea activităţii lor;

— în subgrupa aditivilor alimentari, agenţi artificiali de îndulcire, agenţi de gelificare şi agenţi de separare a proteinelor din produsele vegetale;

— în subgrupa aditivilor pentru materiale plastice şi elastomeri, agenţi de antidegradare, superiori;

— în subgrupa polimerilor speciali, introducerea unor modificări structurale, pentru transport şi construcţii;

— în subgrupa chimicalelor foto, realizarea de noi fotopolimeri.

Acestea sînt doar cîteva din exemplele din literatura de specialitate privind realizarea unor produse noi, solicitate în cantităţi din ce în ce mai mari în viitorul apropiat.

ECN 1143/1984

M.L

Un nou catalizator pentru acidul sulfuric

Primul catalizator în formă de inel care a fost utilizat în instalaţiile de acid sulfuric la scară industrială a fost pus la punct de societatea Haldor Topsoc A/S din Copenhaga, în anul 1970. Acesta a permis o reducere de peste 50% a căderii de presiune de-a lungul stratului de catalizator din vasul de conversie. Astfel, s-au putut realiza o economie substanţială de energie, o prelungire a perioadei de exploatare, precum şi o reducere a preţului de cost. O versiune îmbunătăţită a acestui catalizator, VK 38 AX, a fost comercializată în anul 1977. În acelaşi timp, a fost pus la punct un catalizator în formă de inel, cu o dimensiune mai mare. Recent, societatea a realizat un proiect modificat al catalizatorului în formă de inel VK 38 AX, care este cunoscut drept catalizator format — Daisy. Căderea de presiune de-a lungul acestei forme este mai scăzută decît de-a lungul formei de inel. În plus, datorită acestor forme optimizate, suprafaţa de contact este cu 10% mai mare decît cea a inelelor echivalente. Materialul catalitic utilizat pentru catalizatorul format — Daisy este acelaşi cu cel utilizat pentru inelele VK 38 AX, aşa că el poate fi folosit în orice tip de reactor. Dacă se utilizează catalizatorul format — Daisy odată cu scăderea căderii de presiune, conversia este mai mare şi gazele reziduale mai curate, ceea ce reduce preţul de cost şi îmbunătăţeşte protecţia mediului înconjurător.

Sulpur nr. 174, sep.—oct. 1984, p. 31.

L.B.

•cooperare-dezvoltare

Societatea National Petrochemical Corp. din Tailanda va construi o instalaţie pentru producerea etilenei, în valoare de 350 mil. dolari. Instalaţia va forma baza unui complex petrochimic în valoare de 830 mil.dolari. Se va produce 315 000 t/an etilenă şi 105 000 t/an propilenă din fracţiuni de gaz natural furnizate de Societatea Petroleum Autority din Tailanda.

ECN nr. 1159, ian. 1985, p. 33
L.B.

La instalaţia de polipropilenă de la Puertollano, a societăţii Alcudia din Spania, se va introduce o nouă tehnologie de fabricare Himont/Mitsui Petrochemical, datorită căreia se va mări capacitatea de la 56 000 la 80 000 t/an. Noua tehnologie utilizează catalizatori cu o stereospecificitate înaltă şi are un randament înalt. Societatea va utiliza această tehnologie pentru a fabrica o gamă largă de copolimeri rezistenţi la şoc.

ECN nr. 1159, ian. 1985, p. 34
L.B.

Societatea B. F. Goodrich va extinde şi va moderniza instalaţia de PVC de la Shawinigan, Quebec. Aceste lucrări vor costa aproximativ 12 mil. dolari şi vor asigura o creştere a producţiei cu 25%, respectiv se va ajunge la o capacitate de 60 000 t/an. Cele două noi linii de PVC sînt proiectate să producă compuşi presaţi prin injecţie şi foi obţinute prin extrudere.

ECN nr. 1159, ian. 1985 p. 34
L.B.

Pentru a face faţă cererii crescute de îngrăşăminte, în Argentina sînt prevăzute cîteva proiecte mari. Un proiect în valoare de 300 mil.dolari, al societăţii Ani Agricultura, prevede producerea amoniacului într-o instalaţie cu o capacitate de 33 500 t/an şi a ureei într-o instalaţie cu o capacitate de 575 000 t/an, la Bahia Blanca. Alt complex de îngrăşăminte este planificat de societatea Fertilizantes des Noroesta şi va cuprinde o instalaţie de uree, cu o capacitate de 100 000 t/an, la Campo Duran.

Cel mai mare proiect propus este situat în nordestul provinciei Miciones şi este prevăzut să producă 500 000 t/an îngrăşăminte pe bază de uree, erbicide, insecticide şi alte produse chimice.

ECN nr. 1158, dec. 1984, p. 18
L.B.

Societatea Linde, o sucursală a societăţii Union Carbide, a început construirea unei instalaţii la San Jose, California, care va produce azot ultrapur pentru industria electronică. Instalaţia va costa 85 mil.dolari în prima fază şi va produce aproximativ 45 000 t/an azot gazos.

ECN Nr. 1158, dec. 1984 p. 18
L.B.

În R. D. Germană, la Schwedt, Societatea Technimont din Italia va construi o nouă instalaţie pentru producerea acrilonitrilului. Instalaţia va avea o capacitate de 60 000 t/an, va utiliza tehnologia Sohio şi va intra în funcţiune în anul 1987.

ECN nr. 1158, dec. 1984, p. 18
L.B.

Societatea Teijin Chemicals din Japonia a planificat să mărească capacitatea de producţie a trei instalaţii de producere a materialelor plastice tehnologice: instalaţia de producere a polietilentereftalatului armat cu fibre de sticlă (PET) îşi va mări capacitatea de la 4000 la 5 000 t/an, instalaţia de producere a polibutilentereftalatului (PBT), de la 3 000 la 3 900 t/an, iar instalaţia de producere a policarbonatului, de la 10 000 la 20 000 t/an. Noile extinderi vor intra în funcţiune în acest an.

ECN nr. 1158, dec. 1984, p. 19
L.B.

Societatea B. P. Chemicals a prevăzut extinderea în acest an a instalaţiei de producere a etilacetatului de la Hull, Anglia, ceea ce va duce la creşterea capacităţii de la 80 000 la 100 000 t/an. Extinderea se bazează pe adaptarea instalaţiei existente, utilizînd tehnologia pusă la punct de societate.

ECN nr. 1159, dec. 1984, p. 19
L.B.

Datorită creşterii cererii de polipropilenă, societatea Phillips Chemical Company din S.U.A. îşi va extinde instalaţia de fabricare a polipropilenei din apropiere de Houston, Texas de la 110 000 la 190 000 t/an. Lucrările de extindere vor fi gata în anul 1986.

ECN nr. 1156, dec. 1984, p. 27
L.B.

Societatea B. F. Goodrich Company a anunţat o extindere cu 50% a capacităţii de producţie a uretanilor termoplastici „Estane" la Oevel, Belgia. Această extindere, care va costa 100 mil. franci B, va intra în funcţiune în acest an. Aceşti elastomeri speciali au o gamă largă de utilizare, cum sînt: fire şi cabluri, acoperiri, lacuri, adezivi, adezivi pentru benzi magnetice etc.

ECN nr. 1556, dec. 1984, p. 27
L.B.

Societăţile Mitsubishi Corp, Mitsubishi Chemical Industries America şi Virginia Chemicals vor construi, în colaborare, o instalaţie de producere a îngrăşămîntului pe bază de izobutilidendiuree cu solubilizare lentă (IBDU), la Alabama. Instalaţia va avea o capacitate de 20 000 t/an, va costa aproximativ 8,5 mil. dolari şi va intra în producţie în acest an. Produsul conţine 31% azot.

Fertilizer International nr. 194/5, ian. 1985, p. 10
L.B.

Între societăţile Tropicana International şi Shell Co Ltd. a fost semnată o convenţie pentru construirea unei instalaţii de producere a etanolului, în Jamaica, în valoare de 23 mil.dolari.

Etanolul produs va fi trimis în S.U.A., unde va fi utilizat pentru ridicarea cifrei octanice a benzinei neetilată.

ECN nr. 1155, dec. 1984, p. 31
L.B.

Societatea Enka din R. F. Germania a semnat o convenţie cu societăţile Toho Beslon din Japonia şi Celanese din S.U.A. pentru schimb de informaţii tehnice privind fibrele carbon. Societatea Enka construieşte o instalaţie pentru producerea fibrelor carbon la Oberbruch, R. F. Germania, cu o capacitate de 350 t/an, care va utiliza tehnologia japoneză şi va intra în funcţiune în anul 1986. De asemenea, societatea Toho Beslon va furniza procedeul său societăţii Celanese, în vederea construirii unei instalaţii pentru producerea fibrelor carbon în Carolina de Nord.

ECN nr. 1155, dec. 1984, p. 30
L.B.

din țările socialiste

U.R.S.S.

În anul 1983, producția de îngrășăminte chimice a Uniunii Sovietice, a crescut, în comparație cu anul 1982, cu 11%, atingînd 29,7 mil. t elemente nutritive. Din întreaga producție, circa 77%, respectiv, 23 mil. t elemente nutritive au fost destinate consumului intern, cantitate care reprezintă un spor de consum de 2,8 mil. t față de anul 1982.

În primul trimestru al anului 1984, producția sovietică de îngrășăminte a atins 7,7 mil. t elemente nutritive, ceea ce reprezintă o creștere de 5%, față de aceeași perioadă din anul 1983.

În anul trecut, a început în Uniunea Sovietică experimentarea folosirii în culturile de legume, fructe și bumbac a unui nou piretroid sintetic, realizat de compania Shell, și anume, a alfametrinului. Acesta, comercializat sub denumirea de Fastac, va înlocui un piretroid sintetic mai vechi (Ripcordul), datorită faptului că noul produs are un spectru mai larg de control, este mai puțin toxic față de insectele utile, și poluează în măsură mult mai redusă mediul înconjurător față de vechiul produs.

În anul trecut, a fost pus în funcțiune în Turcmenia un nou complex de îngrășăminte azotoase, care dispune de o instalație de amoniac cu o capacitate de producție de 132 000 t/an N, o instalație de acid azotic, cu o capacitate de producție de 360 000 t/an, precum și o instalație de azotat de amoniu cu o capacitate de producție de 151 000 t/an N. Noul complex va utiliza gaze naturale din rezervele ce se află în sudul Turcmeniei.

R.P. Chineză

În R. P. Chineză, a fost pusă în funcțiune o instalație pentru fabricarea melaminei, cu o capacitate de producție de 12 000 t/an. Această instalație, construită la Chengdu, în provincia Siciuan, cuprinde și instalațiile anexe pentru valorificarea subproduselor rezultate sub formă de uree.

Instalația a fost construită pe baza procedeului Stamicarbon, cu ajutorul firmei belgiene de engineering Coppee Rust.

R. S. Cehoslovacă

În anul trecut, a fost pusă în funcțiune prima etapă a instalației de acid acrilic și acrilați, din cadrul uzinei chimice de la Sokolov.

În prezent, se execută pe aceeași platformă a doua și ultima etapă a acestei instalații care va fi pusă în funcțiune în anul viitor. La capacitatea finală, instalația va dispune de o capacitate de producție de 30 000 t/an acid acrilic și 24 000 t/an dispersii de acrilați.

Tehnologia folosită a fost preluată de la compania japoneză Mitsubitshi Corporation.

Producția de îngrășăminte azotoase a atins, în anul 1983, 590 800 t iar cea a îngrășămintelor fosfatice 326 200 t. În același an, producția agricolă a marcat o creștere de 5% față de anul anterior și față de 2,7% cît fusese planificat.

R. P. Bulgaria

În vederea extinderii capacității de producție de antibiotice la Razgrad se construiește o nouă instalație de fermentație echipată cu fermentarea de peste 100 m³ capacitate, precum și o instalație de sterilizare. În noua instalație se vor produce cefalosporine, peniciline, precum și acid 6-aminopenicilanic. Noua instalație se construiește în colaborare cu grupul britanic APV.

★

La Stara Zagora, se construiește o instalație pentru obținerea polimetilmetacrilatului cu o capacitate de producție de 5 000 t/an pe baza unei licențe achiziționate de la compania japoneză Mitsubishi Rayon.

În cooperare cu firma italiană Vetroresina, la Kneja se construiește o instalație pentru realizarea de conducte și rezervoare din rășini artificiale armate cu fibre de sticlă, cu o capacitate de producție anuală de 1 000 t.

R.P. Polonă

În R. P. Polonă producția industrială totală a anului 1983 a atins un indice de creștere de 6,7%, în comparație cu anul 1982. Producția de lignit a atins în anul 1983 42,5 mil. t, ceea ce reprezintă o creștere de 13%, față de anul 1982. În industria chimică, cei mai mari indici de creștere a producției, în comparație cu anul 1982, s-au realizat în producția de polimeri. Astfel, producția de cauciuc sintetic și de latex a atins, în anul 1983, 119 700 t, ceea ce reprezintă o creștere de 19,9%, față de anul anterior, iar producția de materiale plastice a atins 525 400 t, marcînd o creștere de 16,5%, față de anul 1982.

Producția de fibre chimice a anului 1983 a atins 232 100 t, din care cea de fibre sintetice 157 000 t, marcînd o creștere de peste 14% față de anul 1982.

Producția de medicamente a crescut, în anul 1983, cu 12,3%, atingînd 43 012 mil. zloți, iar cea de îngrășăminte a fost, în anul 1983, de 2 324 000 t elemente nutritive, marcînd o creștere de 1,8% față de anul anterior.

Producția de sulf a atins, în anul 1983, 4 960 000 t, marcînd o creștere de 0,5% față de anul anterior, iar cantitatea de țiței prelucrată a atins 13 600 000 t, mai mult cu 1,8% decît în anul 1982.

Printre noile mari instalații puse în funcțiune în anul 1983, figurează o instalație de policlorură de vinil, cu o capacitate de producție de 200 000 t/an, construită la Wloclawek, precum și o instalație de celuloză, cu o capacitate de producție de 170 000 t/an, construită în apropiere de Gdansk.

R. D. Germană

În R. D. Germană, s-a trecut, la Combinatul de la Leuna, la modernizarea instalațiilor de gazeificare a cărbunilor existente, ce funcționează pe baza procedeului Winkler. Ca urmare a acestei modernizări, instalația de gazeificare va prelucra, în plus, 100 000 t/an cărbuni. Gazele de sinteză rezultate vor fi folosite la fabricația metanolului și a amoniacului în instalații amplasate pe aceeași platformă.

R. S. F. Iugoslavia

În Iugoslavia, în cadrul complexului petrochimic de la Kutina, au fost puse în funcțiune o nouă instalație de amoniac de 380 000 t/an prin procedeul Kellogg, precum și o nouă instalație de uree, cu o capacitate de producție de 227 000 t/an pe baza procedeului Stamicarbon.

Aceasta este a doua etapă de dezvoltare a producției de îngrășăminte cu azot din cadrul Combinatului petrochimic de la Kutina și, în prezent, se studiază posibilitatea realizării unei a treia etape de dezvoltare, similară fiecăreia din cele două anterioare (respectiv, o nouă instalație de amoniac, de 380 000 t/an N și o instalație de uree, de 227 000 t/an). Pe baza noilor capacități de producție realizate, complexul de la Kutina a contractat cu o firmă din Singapore exportul — pe o perioadă de cinci ani — a 80 000 t uree și 80 000 t îngrășăminte complexe, ce vor fi utilizate în Extremul Orient.

★

La Lendava, în Iugoslavia, a început anul trecut construcția unei noi instalații de antibiotice, care va produce anual circa 3,8 t de gentamicină C. O parte a producției este destinată consumului intern și o parte exportului.

M.L.

documentare

CHIMIE FIZICĂ

Rotaţia internă frînată şi fiexibilitatea moleculelor catenare. După o introducere în fenomenul rotaţiei interne, sînt descrise metodele indicate pentru asemenea studii. Pentru determinarea barierelor de potenţial s-au dovedit a fi deosebit de corespunzătoare metoda frecvenţei de torsiune în spectroscopia de IR îndepărtat, metoda disocierii în spectroscopia de microunde, precum şi metodele ab-initio de chimie cuantică. Se discută unele rezultate ale cercetării rotaţiei interne a grupelor simetrice şi asimetrice pe baza barierelor de potenţial şi a coeficienţilor Fourier. În continuare se relevă importanţa deosebită a rotaţiei interne pentru proprietăţile macromoleculelor, insistîndu-se mai ales asupra macromoleculelor naturale, prezentînd importanţă pentru procesele vitale.

FRUWERT, J., BÖHLIG. H. şi GEISELER, G., Z. Chem., 25, nr. 2. febr. 1985, p. 41—49.

A.W.

Calcule ab-initio de chimie cuantică pe compuşi organici cu sulf: Studii experimentale şi teoretice pe tioformaldehidă şi ditioglioxal. Cu toate că tioformaldehida (1) este un compus nestabil, structura sa moleculară şi electronică, cît şi unele proprietăţi fizice sînt bine cunoscute azi. În articol sînt rezumate studiile experimentale şi teoretice de pînă acum, inclusiv calculele făcute de autorii articolului. Astfel, se relatează despre lucrări experimentale efectuate pe (1) mai ales de cercetători canadieni, de studiile teoretice, care au contribuit în mod esenţial la stimularea lucrărilor experimentale şi la înţelegerea datelor acestora, de studiile PES (spectroscopie de fotoelectroni, care au creat condiţiile fundamentării unei chimii a (1): majoritatea proprietăţilor moleculare ale (1) pot fi prevăzute azi cu suficientă precizie, iar metodele ab-initio sînt mult superioare celor semiempirice. Pentru calculul geometriei moleculare a (1) s-au utilizat cu bune rezultate principiile de bază SV-DZ, urmate de evaluarea energiei de corelaţie cu ajutorul teoriei de perturbare Moller—Plesset de ordinul 2, ţinîndu-se seama şi de simetria moleculară. Prin calcule SCF pe principii SV-DZ şi DZ au devenit posibile primele prevederi privind ditioglioxalul (2) şi izomerii săi. Pe baza efectelor de polarizare şi de corelaţie, izomeria de valenţă şi alte proprietăţi ale (2) vor putea fi prevăzute cu mai multă precizie. Calculele pe politioni cu peste doi atomi de sulf sînt posibile deocamdată numai cu rezultate limitate. Admiţînd o anumită simetrie, s-au dedus indicii pentru o izomerie de valenţă, dar aceste calcule ab-initio oferă mai multă certitudine decît cele semiempirice. Problemele privind proprietăţile de hipervalenţă ale sulfului în catene cu peste cinci atomi de S nu pot fi rezolvate cu actuala generaţie de calculatori. Calculele autorilor au fost efectuate cu ajutorul unui program HONDO-5 lărgit, pe calculatoare EDV din Praga, de tip EC 1040 şi 1045. Articolul are 145 de referinţe bibliografice.

FABIAN, J., MAYER. R., CARSKY. P. şi ZAHRADNIK, R., Z. Chem., 25, nr. 2, febr. 1985.

A.W.

Studii termochimice asupra 3-şi 4-nitroanilinelor şi derivaţilor lor N,N-dimetilici. Într-o lucrare anterioară, autorii au publicat entalpiile standard de formare la 298,14 K pentru 3- şi 4-nitroaniline, în stare gazoasă. În prezentul articol, ei publică entalpiile standard de combustie şi sublimare şi entalpiile standard de formare în stare cristalină şi în stare gazoasă pentru N, N-dimetil-3- şi N, N-dimetil-nitroaniline. Determinările au fost făcute prin măsurători calorimetrice. Pentru toţi compuşii au fost evaluate şi discutate energiile de stabilizare.

FURUKAWA, J. MURATA, S., SAKIYAMA, M. şi SEKI, S., Bull Chem. Soc. Jpn., 57, nr. 11, noiemb. 1985, p. 3058—3061.

E.B.

Structura unor acizi carboxilici şi a bazelor lor conjugate. S-au comparat structurile teoretice ale conformaţiilor *cis* şi *trans* ale acizilor acetici, fluoracetici, difluoracetici, trifluoracetici, cloracetici, dicloracetici, triclor-acetici şi, de asemenea, ale anionilor lor carboxilaţi, cu structurile experimentale disponibile. În fiecare caz, se prezice că energia conformaţiei *cis*, în care unul din atomii legaţi la carbonul α se găseşte în planul carboxilatului şi este eclipsat prin grupările carbonil, va fi mai scăzută decît pentru oricare altă conformaţie a acizilor acetici. Conformaţia privilegiată a formei *trans* a acizilor haloacetici este caracterizată printr-un ciclu plan X—C—C—O—H care este interpretat în termenii unei legături interne de hidrogen.

EDGECOMBE, K.E. şi BOYD, R., Can. J. Chem, 62, nr. 12, dec. 1984, p. 2881—2886

T.S.

Date de vîscozitate asupra unor amestecuri binare. S-au măsurat vîscozităţile a şase amestecuri binare de acetat de etil cu ciclohexan, benzen, toluen, etilbenzen, tetraclorură de carbon şi cloroform, la 303,15 K. Plecînd de la aceste date, s-au calculat vîscozităţile în exces, η^E şi energiile libere de activare în exces ale curgerii, G^E. Valorile lui G^E sînt ridicate şi negative pentru amestecul de acetat de etil cu ciclohexan. Dacă se înlocuieşte ciclohexanul prin benzen, toluen, etilbenzen sau tetraclorură de carbon se constată reducerea valorilor negative ale G^E. În cazul amestecului acetat de etil cu cloroform, valorile lui G^E sînt pozitive şi ridicate.

OSWAL, S şi ROTHNAM, M.V., Can. J. Chem., 62, nr. 12, dec. 1984, p. 2851—2862.

T.S.

Interacţiunea solvit-solvit-solvent în soluţii apoase de trietanolamină şi dimetilsulfoxid. S-au determinat căldurile de diluţie ale soluţiilor apoase de trietanolamină (TELA) şi de dimetilsulfoxid (DMSO), operînd la 25°C şi la concentraţii de aproximativ 3 mol/kg. Utilizînd aceste date, s-au evaluat diverşi coeficienţi h_{xx} şi h_{xxx} ai entropiei de interacţiune. Valorile lui h_{xx} atît pentru TELA cît şi pentru DMSO sînt pozitive; aceste rezultate indică faptul că, în soluţii apoase foarte diluate, interacţiunile pentru TELA şi DMSO au un caracter predominant, care este hidrofob. Coeficienţii tripleţi sînt mici şi au valori negative pentru ambii compuşi. Interacţiunile dipolare şi solvatarea normală prin intermediul legăturilor de hidrogen par să fie factori mai importanţi decît mărimea sau efectul solvofob, în determinarea coeficienţilor entalpici tripleţi.

BORGHESANI, G. şi PULIDORI, F., Can. J. Chem., 62, nr. 12, dec. 1984, p. 2898—2902.

T.S.

Studiul proceselor în soluţii electrolitice. În scopul de a studia energia liberă de transfer a electroliţilor din apă la un număr de sisteme binare de electroliţi apoşi micşti, s-a încercat generalizarea ipotezei prin care interacţiunea globală ion-solvent este rezultatul contribuţiilor structurale şi contribuţiilor cîmpului electrostatic şi, de asemenea, punerea în acord cu propunerile făcute anterior care consideră procesele de dizolvare ale electroliţilor ca o combinaţie de două etape: una de creare a unei cavităţi cu o dimensiune suficientă pentru a acomoda speciile ionice dizolvate în sistemul de solvenţi şi cealaltă de introducere a speciilor ionice dizolvate în cavitatea care interacţionează cu sistemul de solvenţi. Rezultatele unei astfel de analize teoretice sugerează că electroliţii pot fi solvataţi preferenţial prin molecule de apă, în particular în regiunile bogate în apă ale sistemelor de solvenţi binari şi cu mult mai uşor în sisteme de solvenţi avînd cosolvenţi aprotici dipolari.

SEN, U., Can. J. Chem., 62, nr. 12, dec. 1984, p. 2721—2727.

T.S.

Comportarea electrochimică a unor metale în topituri de cloroaluminat de Na—K. S-a studiat comportarea electrochimică a fierului, nichelului, a două tipuri de oţel inoxidabil, a titanului, zirconiului. cuprului şi molibdenului pentru a lămuri posibilitatea utilizării lor ca material de construcţie în topituri de cloroaluminat de Na—K. S-a stabilit că cuprul, titanul şi zirconiul sînt activi electrochimic: la un potenţial anodic de polarizare scăzut ei se

dizolvă în topitură. Fierul, oţelurile inoxidabile şi nichelul manifestă fenomene de pasivitate şi, cu excepţia părţilor expuse la conducţie de curent anodic, pot fi utilizaţi ca materiale de construcţie în topituri de cloroaluminat. Molibdenul este pasivat într-un larg domeniu de potenţial (pînă la + 1800 mV faţă de Al) şi pasivitatea lui nu descreşte nici în prezenţa sulfurilor: astfel, molibdenul este un material de construcţie indicat pentru conductori de curent în topitură.

PREPOSTFFY, E., Acta Chim. Hung., 117, nr. 4. dec. 1984, p. 349—355.

A.W.

Comportarea unor complecşi de benzo-18-coroană-6 cu ioni de metale alcaline în diferiţi solvenţi neapoşi. Într-o lucrare anterioară, autorii au investigat sistematic, din punct de vedere termodinamic, diferiţi factori care influenţează stabilităţile complecşilor de 18-coroană-6 (18C6) şi dibenzo-18-coroană-6 (DB18C6) cu ioni de metale alcaline, în diferiţi solvenţi protici şi aprotici. Aceşti factori au fost: mărimile relative ale ionilor de metale alcaline şi cavitatea eterului-coroană; capacitatea de solvatare a solventului pentru ionii metalelor alcaline; densitatea de electroni a cavităţii eterului-coroană; flexibilitatea inelului de ligand. În prezenta lucrare au fost determinate constantele de formare pentru complecşii: 1:1 de benzo-18-coroană-6 (B18C6) cu ioni de metale alcaline şi solubilitatea B18C6 în diferiţi solvenţi protici şi aprotici, la 25°C, prin conductometrie, respectiv spectrofotometrie. Din aceste date şi valorile găsite în literatură cu privire la coeficienţii de activitate de transfer ai ionilor de metale alcaline au fost calculaţi coeficienţii de activitate de transfer ai complecşilor B18C6 cu coni de metale alcaline. Se discută stabilităţile şi comportarea ia solvatare ale complecşilor B18C6 cu ioni de metale alcaline în diferiţi solvenţi.

TAKEDA, Y., OHYAGI, Y. şi AKABORI, S., Bull. Chem. Soc. Jpn., 57, nr. 12, dec. 1984, p. 3381—3385.

E.B.

Cu privire la proprietăţile de sorbţie ale sitelor moleculare Na(Ca, Mg)A folosite în procesul Parex. După procedeul Parex, dezvoltat la finele anilor şaizeci în R.D.G., se obţin din fracţiuni petroliere hidrorafinate, cu domeniu de fierbere 453—593 K, parafine normale cu 10—20 atomi de carbon. Ca adsorbanţi se folosesc zeoliţii Na_4Ca_4A sau Na_8Mg_2A legaţi cu circa 20% argilă. Tehnologia procedeului Parex este caracterizată prin etapa de adsorbţie a parafinelor normale (din materia primă hidrorafinată) pe o sită moleculară, în prezenţă de gaz purtător cu conţinut de hidrogen, şi etapa de desorbţie a parafinelor normale de pe sita moleculară de către amoniac ca atare sau cu conţinut de gaz inert. La etapa de adsorbţie din proces, pierderile de entropie manifestate de moleculele adsorbite faţă de starea de gaz au însemnătate pentru mărimea rezistenţei la transport şi a echilibrului de adsorbţie. Pierderea de entropie este mai mică în Na_4Ca_4A decît Na_8Mg_2A din cauza limitării mai mici a gradelor de libertate ale moleculei de *n*-alcan de către ionul de Ca, acesta avînd o densitate de energie mai mică în comparaţie cu ionul de Mg. Ca urmare, în Na_4Ca_4A, constantele de echilibru de adsorbţie sînt mai mari şi domeniile iniţiale ale izotermelor de adsorbţie sînt mai abrupte. Datorită pierderilor mai mici de entropie şi macroporiilor mai mari în sitele Na_4Ca_4A aglomerate cu argilă faţă de sitele moleculare Na_8Mg_2A, la conţinuturi mai mici de NH_3 în agentul de desorbţie se obţin grade ridicate de desorbţie şi zone mai scurte de transfer de masă.

ROETHE, K.—P., FIEDLER, K., ROETHE, A., SUCKOW, M. STACH, H., SPINDLER, H., WITTKE, H., SEIDEL, G., ERMISCHER, W., ROSCHER, W. şi SEIDEL, R., Chem. Tech. (Leipzig), 37, mart. 1985, p. 107—112.

E.B.

Influenţa adsorbţiei unor compuşi organici puternic polarizabili asupra cineticii la electrod. În general, adsorbanţii organici micşorează viteza de electroreducere a cationilor anorganici, dar anumiţi adsorbaţi cresc viteza. Autorii au studiat influenţa adsorbţiei unor uree (ureea, 1, 1-dimetilureea şi tetrametilureea) şi tiouree (tioureea, 1,1-dimetiltioureea şi tetrametiltioureea) asupra cineticii la electrod. Ca reacţii la electrod s-au ales $Zn^{2+}/Zn(Hg)$ şi Eu^{3+}/Eu^{2+} ca fiind reprezentative ca reacţii de depunere, respectiv de tipuri de transfer de sarcină. În cazul $Zn^{2+}/Zn(Hg)$, constanta de viteză standard este controlată de permitivitatea stratului interior din stratul dublu, permitivitate cauzată de energia de reogarnizare a solventului. În cazul Eu^{3+}/Eu^{2+}, influenţa adsorbaţilor asupra cineticii la electrod nu poate fi explicată prin permitivitatea stratului interior. Comparaţia între cele două tipuri de reacţii la electrod a dus la concluzia că localizarea complexului activat rezultat la reducerea Zn^{2+} şi Eu^{3+} este diferită: la Zn^{2+}, complexul activat este în interiorul stratului de adsorbţie a compusului organic, pe cînd la Eu^{2+}, complexul activat este situat în exteriorul stratului.

IKEDA, O., WATANABE, K., TANIGUCHI, Y. şi TAMURA, H., Bull. Chem. Soc. Jpn., 57, nr. 12, dec. 1984, p. 3363—3367.

E.B.

Rezistenţe de transport în straturile de suprafeţe-limită ale cristalelor de zeolit şi importanţa lor pentru cinetica de sorbţie. După o enumerare a principalelor fenomene care exercită o influenţă asupra vitezei şi trebuie luate în consideraţie în experienţele de cinetică de sorbţie, se trec în revistă formele cunoscute pînă acum, în care apar rezistenţele de transport în straturile de suprafaţă ale cristalelor de zeolit (TWG). În acest sens, sînt luate în consideraţie efectele de echilibru (TWG speciale, structurale) şi procese de neechilibru. În cazul proceselor de neechilibru, se impune necesitatea urmăririi concomitente a unor procese diferite, dependente de timp, în cursul experimentelor de sorbţie. Se atrage atenţia asupra importanţei TWG pentru zeoliţii utilizaţi în industrie. Se prezintă metode experimentale şi consideraţii teoretice pentru recunoaşterea TWG şi caracterizarea lor cantitativă. Cele expuse constituie un bilanţ intermediar al unei direcţii de activitate în care, printr-o utilizare complexă a cineticii de sorbţie şi a tehnicilor de RMN pentru caracterizarea mobilităţii moleculare în sorbenţi microporoşi, prin cuplarea metodelor fizice moderne ale analiticii corpului solid cu prepararea şi modificarea sorbanţilor, are loc o rapidă dezvoltare a modelelor teoretice ale unor fenomene diferite şi ale formelor complexe de apariţie a lor, manifestîndu-se totodată cerinţele industriei chimice privind sorbanţi şi catalizatori eficienţi.

BÜLOW, M., Z. Chem., 25, nr. 3, mart. 1985, p. 81—88.

A.W.

Model de reacţie pentru cinetica brută a pirolizei metanului în tubul cu unde de şoc, la temperaturi de 1800 K pînă la 2500 K. Se propune un model de reacţie simplu, care descrie piroliza metanului; modelul are în vedere o regenerare a CH_4 din spectrul de produse şi permite calculul evoluţiei concentraţiilor cu CH_4 şi de produse (C_2H_6, C_2H_4, C_2H_2 şi H_2), cît şi al duratelor optime de şedere a hidrocarburilor rezultate în domeniul de temperatură 1800—2500 K, pentru durate de reacţie de 0,5—4 ms, prin utilizarea unui set de constante de viteză de reacţie brută. Rezultatele de calcul sînt în bună concordanţă cu datele determinate experimental într-un tub cu unde de şoc. Se discută concentraţiile de echilibru observate experimental ale metanului şi ale produselor lui de reacţie.

SCHULZ, G., KLOTZ, H.—D., şi SPANGENBERG, H.—J., Z. Chem., 25, nr. 3, mart. 1985, p. 88—92.

A.W.

Reactivitatea alchilpiridinelor în reacţia de hidrogenare pe catalizatori nichel—crom. S-a cercetat reactivitatea piridinei, 2-metilpiridinei, 3-metilpiridinei şi 4-metilpiridinei în reacţia de hidrogenare, pe catalizatori industriali nichel—crom, în domeniul temperaturilor de 135—157°C, la o presiune a hidrogenului de 1—1,1MPa. Viteza de transformare (conform reacţiei de ordinul unu) descreşte în seria: piridină > 2-metilpiridină > 4-metilpiridină > 3-metilpiridină. Selectivitatea formării produselor de hidrogenare are valori pînă la 99%. S-a stabilit că activitatea catalizatorilor

industriali de nichel-crom în acest proces este superioară față de cea a catalizatorilor pe bază de Ni- și Co-Raney.

KREISBERG, V., SLAVINSKA, V., PINKA, U. și KREILE, D., Izv. Akad. Nauk Latv. S.S.R, Ser. Him, nr. 1, 1985, p. 38—41.

G.G.

CHIMIE ANALITICĂ

Analitica de proces în industria chimică. Admițîndu-se cunoscute metodele de analiză fizică și chimică utilizate în analitica de laborator, se relevă, pe de o parte, deosebirile dintre aceasta și analitica de proces, iar pe de altă parte, se arată, pe baza unor exemple practice, că tehnica de măsurare în analitica de proces a devenit o ramură independentă a tehnicii de măsurare în chimia analitică. Principalele sarcini ale analiticii de proces fiind controlul procesului, raționalizarea procesului, controlul calității produselor, asigurarea securității instalației, controlul locurilor de muncă, protecția mediului ambiant, cerințele impuse aparatelor de analiză în uzină sînt: măsurarea continuă, eliminarea perturbațiilor provocate de mediul înconjurător, independența față de parametrii și caracteristicile mediului de măsurare, selectivitatea privind un component al mediului de măsurare, satisfacerea perfectă a condițiilor de uzină, reproductibilitate, rapiditate, eliminarea pericolului de explozie, etalonare simplă, întreținere ușoară, reparații lesne realizabile, manipulare necomplicată. Se scot în evidență problemele deosebit de importante ridicate de luarea și pregătirea probelor, care fac ca aparatele folosite în acest scop să constituie adevărate mici instalații chimice. Ca exemple de probleme ale tehnicii de analiză de proces se discută determinarea densității, a umidității în etilenă, cromatografia de proces și fotometria de proces.

RAAB, H., Chem. Ind., **108**, (XXXVII), nr. 4, apr. 1985, p. 228—231.

A.W.

Analitica impurităților metalice în gaze de puritate specială pentru microelectronică. La fabricarea elementelor constitutive pentru semiconductoare, pentru dotarea stratului se folosesc amestecuri de fosfină, arsină și silan cu hidrogen sau argon, al căror grad de puritate determină preponderent calitatea și randamentul produselor rezultate. În literatura de specialitate se găsesc numai foarte puține indicații cu privire la determinarea impurităților metalice în gaze de înaltă puritate. Autorii propun realizarea determinării impurităților (B, Mn, Pb, Cr, Sn, Ni, Fe, Ti, Al, Cu, Zn, Sb, Bi, In, Co) din gaze de înaltă puritate folosite în microelectronică printr-o procedură care nu implică o reacție a matricelor PH_3, AsH_3 și SiH_4. Pentru separarea particulelor se folosește o aparatură cu șase sticle spălătoare din cuarț, de 25 ml capacitate, umplute cu apă de înaltă puritate. Identificarea impurităților se face apoi prin analiză optică spectrală de emisie, anume un procedeu de determinarea multielementelor cu o tehnică cu colector de cărbune. Excepție face borul, care se determină fotometric sub forma complexului bor-curcumină. La folosirea a 50 l gaz, limita relativă de identificare este 10 μg/l, eroarea medie de determinare este $\leqslant 80\%$. Procedeul este comparat cu procedeul de separare a particulelor suspendate cu ajutorul filtrării prin membrană și cu procedeul cu spălare cu acid azotic. Procedeul propus a fost stabilit cu aerosoli-model. Se demonstrează aplicabilitatea lui pentru analiza gazelor reale.

KOEEHLER, P., SCHARF, H., LICHT, K., KLEWE, M., MATSCHAT, R. și RICHTER, K., Chem. Tech. (Leipzig), **37**, nr. 3, mart. 1985, p. 101—104.

E.B.

Determinarea urmelor de cupru sub formă de complex cu batocuproindisulfonat, după îmbogățire în stratul subțire a unei rășini schimbătoare de anioni. Este prezentată o metodă simplă și selectivă pentru determinarea unor urme de cupru. Metoda constă în concentrarea cuprului, sub formă de complex cu batocuproindisulfonat (BCS), folosind un anionit fin divizat, colectarea rășinii cu complex pe un filtru cu membrană, sub formă de disc subțire, și determinarea prin densitometrie a complexului colorat din rășină. Rășina folosită a fost Amberlyst A-27. Factorul de concentrare a fost 2500 și chiar mai mult. Devierea relativă standard — 1,4%. Limita de detecție — 0,18μg Cu/dm³. Se face o comparație între metoda cu o singură rășină și metoda cu rășini amestecate (anionit și cationit).

OHTA, M. și OHZEKI, K., Bull. Chem. Soc. Jpn., **57**, nr. 12, dec. 1984. p. 3571—3573.

E.B.

Determinări rapide prin spectrometrie de absorbție atomică ale elementelor în urme din uleiuri și grăsimi. Determinarea prin spectrometrie de absorbție atomică a elementelor în urme din uleiuri și grăsimi se poate face fie după dezagregare, în soluția apoasă, fie direct într-o soluție organică a substanței. Dezagregările consumă mult timp și sînt expuse la contaminări. Determinările directe sînt rapide, dar sînt influențate în mod necontrolabil de matricea și starea de agregare a elementelor în urme. Posibilele erori ale determinării directe pot fi eliminate în mare măsură, dacă substanțele sînt tratate pentru scurt timp cu acid formic concentrat sau alți acizi, înainte de dizolvarea lor într-un solvent organic. Etaloanele organice pot fi preparate, de asemenea, prin adăugare de acid formic concentrat, în mod foarte simplu, din soluții standard apoase.

VAETH, E. și HOLZ, E., Fette-Seifen-Anstrichmittel, **87**, nr. 3, mart. 1985, p. 97—99

A.W.

Determinarea spectrofotometrică a hidrurilor anorganice volatile în amestecuri gazoase binare. Hidrurile anorganice volatile (PH_3, AsH_3, SbH_3, B_2H_6, GeH_4, SiH_4, SnH_4) se utilizează pentru obținerea și alierea peliculelor epitaxiale de compuși semiconductori. Drept gaze-purtător se folosesc hidrogenul, heliul și argonul. S-au cercetat spectrele de absorbție ale hidrurilor anorganice volatile arătate în domeniul 185—280 nm și s-a arătat că valoarea maximului de absorbție depinde de energia de legătură a elementului respectiv cu hidrogenul. A fost pusă la punct o metodă de determinare spectrofotometrică a hidrurilor anorganice volatile în amestecuri binare cu hidrogenul, argonul și heliul, pentru limite de concentrații ale hidrurilor cuprinse între $n.10^{-4}$ și 10% volumice.

REZCIKOV, V.G., SKACIKOVA, I.N., KUZNEȚOVA, T.S. și HRUȘCEVA, V.V., J. Analit. Him., **40**, nr. 2, febr. 1985, p. 263—266.

G.G.

Determinarea spectrofotometrică selectivă a galiului cu picramină în amestecuri apă—compus organic. S-a pus la punct o metodă analitică îmbunătățită de determinarea spectrofotometrică a galiului cu picramina M, folosind drept mediu de determinare amestecuri apă—compus organic. În amestecuri care conțin acetonă, propanol, dimetilformamidă, dimetilsulfoxid și acid acetic se constată o creștere a gradului de selectivitate, contrast și sensibilitate a reacției colorimetrice a galiului cu picramina. Cele mai bune rezultate se obțin folosind amestecuri cu 42% vol. dimetilformamidă, 50% vol. acid acetic și 8% vol. apă. Determinarea Ga nu este deranjată de prezența în soluție a unor cantități de 2400 ori mari de In, de 3000 ori Pb, de 800 ori Cd, de 1050 ori Ge și de 870 ori Sb.

PETROVA, T. V., MATVEEȚ, I. A. și SAVVIN, S. B., J. Analit. Him., **40**, nr. 12, febr. 1985, p. 280—285.

G.G.

Separarea prin HPLC a trigliceridelor. Cromatografia lichidă de înaltă performanță (HPLC) pe faze inverse reprezintă o metodă eficientă pentru separarea calitativă a trigliceridelor. Mai întîi a fost optimizat sistemul cromatografic prin studii asupra influenței materialului coloanei, a eluentului și a temperaturii asupra separării calitative a amestecurilor complexe de trigliceride. Apoi au putut fi stabilite condițiile analizei cantitative. În acest scop au servit, pe de o parte, amestecuri model cu compoziția cunoscută, iar pe de altă parte, trigliceride izolate din uleiuri vegetale prin cromatografie pe coloană și a căror compoziție a fost calculată din analiza acizilor grași și hidroliză cu lipază. Rezultatele obținute prin cromatografie lichidă de înaltă performanță furnizează informații mai precise asupra compoziției trigliceridelor dintr-o grăsime sau un ulei decît cro-

matografia gazoasă, atît din punct de vedere calitativ, cît şi cantitativ. Fără luarea în consideraţie a factorilor de transformare pentru diversele trigliceride, abaterile sînt de cel mult 10% (relative).

FIEBIG, H. J., Fette-Seifen-Anstrichmittel, **87**, nr. 2, febr. 1985. p. 53—57.

A.W.

CHIMIE ANORGANICĂ

Constantele de stabilitate a complecşilor de scandiu. 2. Specii de complecşi de dicarboxilat. Într-o lucrare anterioară, autorii au comunicat constantele de stabilitate ale complecşilor de scandiu cu unii acizi monobazici şi le-au comparat cu cele ale complecşilor de lantanide. În prezentul studiu s-au stabilit constantele de stabilitate pentru complecşi de scandiu cu unii acizi dicarboxilici (acizii malonic, maleic, itaconic, glutaric, adipic şi succinic), prin titrimetrie, la 25°C şi o tărie ionică de 0,1. Spre deosebire de complecşii similari de lantanide, la complecşii scandiului cu acizi dicarboxilici, influenţa chelatului asupra stabilităţii este neglijabilă. Formarea complecşilor de scandiu cu acizi dicarboxilici este explicată prin existenţa unei legături pur ionice între metal şi ligand, fiind valabilă relaţia liniară între constantele de stabilitate şi potenţialul ionic Z^2/r, unde Z este sarcina ionică, iar r — raza ionică. Liniaritatea observată la complecşii de scandiu a fost observată şi la complecşii cu lantanide mai uşoare, dar nu la complecşii cu lantanide mai grele.

ITOH, H., IKEGAMI, Y. şi SUZUKI, Y., Bull. Chem. Soc. Jpn., **57**, nr. 12, dec. 1984, p. 3426—3429.

E.B.

Sinteza şi proprietăţile compuşilor grafitului cu pentafluorura de vanadiu. A fost elaborat un procedeu de obţinere a unor compuşi ai grafitului cu reţeaua cristalină parţial fluorurată, în care sînt intercalate molecule de pentafluorură de vanadiu, VF_5. Sinteza s-a efectuat prin tratarea unui amestec de pulberi de grafit şi vanadiu metalic cu ClF_5 gazos, la temperaturi de 510—550 K, la presiune atmosferică, timp de două ore. Prin analize roentgenografice şi chimice a putut fi identificat un compus corespunzător formulei $C_{51,6}VF_{18,3}$.

NIKONOROV, I. I., UVAROV, N. F. şi HAIRETDINOV, E. F., Izv. Akad. Nauk S.S.S.R., Neorg. Materiali, **21**, nr. 2, febr. 1985, p. 305—307.

G.G.

Sinteza şi proprietăţile acidului polivanadomolibdenic hidratat. A fost realizată sinteza unui nou compus — acidul polivanadomolibdenic, cu formula generală $H_2V_{12-x}MO_xO_y \cdot n \cdot H_2O$, în care $0 < x \leqslant 3$; $30{,}7 < y \leqslant 32{,}3$ şi $8{,}4 \leqslant n \leqslant 9{,}0$. Temperatura de descompunere a compusului în faze ale sistemului $V_2O_5-MoO_3$ depinde de compoziţia lui iniţială, fiind cuprinsă între 350 şi 400°C. Au fost efectuate analizele termogravimetrice ale unor compuşi individuali sintetizaţi, cu formula generală menţionată.

VOLKOV, V. L., ZAHAROVA, G. S. si IVAKIN, A. A. J. Neorg. Him., **30**, nr. 3, mart. 1985, p. 642—645.

G.G.

Sistemul $KMgCl_3-NaCl$. Studiul sistemului $KMgCl_3-NaCl$ prezintă un deosebit interes practic pentru producerea magneziului metalic prin electroliza topiturilor din sistemul menţionat. Cercetarea sistemului $KMgCl_3-NaCl$ s-a făcut folosind metoda electroconductibilităţii şi analizele roentgenografică şi cristalooptică. S-a stabilit prezenţa în sistem, la temperaturi de 300—390°C, a unor soluţii solide pe bază de $KMgCl_3$, caracterizate prin valori ridicate a conductibilităţii electrice şi a compusului Na, $K[MgCl_4]$, care se topeşte incongruent la 398°C. A fost construită o nouă diagramă a sistemului $KMgCl_3-NaCl$, care diferă de cele publicate pînă în prezent în literatura de specialitate.

OREHOVA, A. I., PODLESNIAK, N. P., KUZNEŢOVA, L. H. ş.a., J. Neorg. Him., **30**, nr. 3, mart. 1985, p. 766—769.

G.G.

Sistemul $PbMoO_4-SrMoO_4$. Studiul sistemului $PbMoO_4-SrMoO_4$ s-a efectuat pe baza analizelor roentgenografice şi termogravimetrice a probelor sintetizate din amestecurile corespunzătoare de oxid de plumb, trioxid de molibden şi carbonat de stronţiu, calcinate la temperaturi de 500—1000°C. S-a stabilit că sistemul este format dintr-o serie continuă de soluţii solide de substituţie. A fost trasată diagrama sistemului.

JURAVLEV, V. D., TKACENKr, E. V., LAIŞEVŢEVA, N. A. ş.a., J Neorg. Him., **30**, nr. 3, mart. 1985, p. 763—765.

G.G.

SUBSTANŢE PURE

Stadiul şi tendinţe la obţinerea de gaze de înaltă puritate. Articolul prezintă o apreciere a calităţilor realizabile industrial a următoarelor gaze: He, Ne, Ar, Kr, Xe, O_2, N_2, H_2, CO_2, CH_4, HCl, NH_3, AsH_3, PH_3 şi SiH_4. Alegerea a fost făcută sub aspectul cerinţelor de calitate ale industriei micro- şi optoelectronice şi ale industriei lămpilor. Au fost luate în consideraţie cataloagele şi indicaţiile unor firme producătoare. Studiul efectuat a arătat că în ultimii 20 de ani s-a realizat o îmbunătăţire medie cu un „9" scris în poziţia a treia sau a patra după virgulă (99,99 pînă la 99,9999% vol), cea mai înaltă puritate fiind realizată la He, Ar, H_2 şi SiH_4. Sînt comunicate şi discutate cele mai importante procedee pentru obţinerea şi purificarea pentru fiecare gaz în parte, cît şi pentru unele amestecuri de gaze. Cu creşterea purităţii gazelor, cresc cerinţele controlului analitic referitor la numărul impurităţilor sesizabile şi coborîrea limitelor de identificare. Dintre metodele analitice aplicate, poziţie dominantă o deţine cromatografia de gaze. Excepţie fac determinările de O_2, H_2O, prafuri şi aerosoli, metale şi alte elemente.

SCHÖN, H., Chem. Tech. (Leipzig), **37**, nr. 3, mart. 1985, p. 95—101.

E.B.

Cercetarea condiţiilor de obţinere a granulelor de înaltă puritate din metale uşor fuzibile. S-a cercetat granularea următoarelor metale uşor fuzibile, de înaltă puritate: Cd, Zn, Bi, In, Se, Pb, Zn şi Te. Granularea s-a realizat folosind un granulator vertical static, din cuarţ, prevăzut la partea lui superioară cu un creuzet de alimentare (din cuarţ pur sau grafit) cu metal topit, iar la partea inferioară — cu o duză calibrată de evacuare a metalului şi un vas de colectare, care conţinea lichidul de răcire (alcool izopropilic sau glicerină). Au fost deduse relaţiile matematice care exprimă variaţia diametrului granulelor obţinute în funcţie de diametrul duzei reactorului şi de constanta de capilaritate a metalului respectiv. Prin procedeul aplicat s-au obţinut granule metalice cu un conţinut total de impurităţi de $10^{-5}-10^{-6}$%.

KALAŞNIK, O. N., NISELSON, O. A. şi ŞCERBINA, I. N., Ţvet. Metalli, nr. 2, febr. 1985, p. 26—29.

G.G.

Influenţa tratamentului termic asupra proprietăţilor optice ale ZrO_2 policristalin. S-au cercetat proprietăţile optice ale unor probe de ZrO_2 de înaltă puritate, supuse la un tratament termic la temperaturi de 770, 790, 1170 şi 1270 K. S-a stabilit că, în urma tratamentului termic, are loc o scădere a valorilor suprafeţei specifice a pulberii de ZrO_2, ameliorarea structurii cristaline şi a stabilităţii spectrelor de reflexie prin difuziune şi a spectrelor de luminiscenţă catodică în flux de electroni şi în lumină ultravioletă.

MIHAILOV, M. M., KUZNEŢOV, N. I. şi RIABCIKOVA, L. E., Izv. Akad. Nauk S.S.S.R., Neorg. Materiali, **21**, nr. 2, febr. 1985, p. 265—268.

G.G.

Sinteza şi proprietăţile seignetto-electrice ale monocristalelor aliate de sulfoiodură de antimoniu. Monocristalele de SbSI, cristalizate în singonie rombică, clasa 2 mm, se caracterizează prin proprietăţi fotosemiconductoare şi printr-un efect piezoelectric pronunţat mai jos de punctul Curie, de 295 K. În vederea lărgirii domeniului de utilizare al SbSI, monocristalele s-au aliat cu diferite adaosuri oxidice (Sb_2O_3, Sb_2O_5, Nb_2O_5, Ta_2O_5, MnO_2, $SbNO_4$, $SbTaO_4$), urmărindu-se creşterea valorii punctului

Curie. Adaosurile s-au practicat în timpul sintezei monocristalelor, direct în sistemul hidrotermal Sb—S—I—HI—H_3O, la temperaturi de lucru de 520—670 K şi presiuni de 10^6—10^7 Pa. Monocristalele aliate au avut valori ale punctelor Curie de 310—337 K.

POPOLITOV, V. I. şi PLAHOV, G. F., Izv. Akad. Nauk S.S.S.R., Neorg. Materiali, 21, nr. 2, febr. 1985, p. 231—233.

G.G.

CHIMIE ORGANICĂ

Ozonizarea coloranţilor trifenilmetanici. Deşi reacţiile coloranţilor cu ozon au fost studiate din punctul de vedere al tratamentului apelor reziduale cu coloranţi, mecanismul ozonizării este puţin cunoscut. În articole se discută reacţia de ozonizare a verdelui malachit (VM), compus model al coloranţilor trifenilmetanici. S-a stabilit că ozonizarea VM decurge în două etape. În prima etapă are loc atacul ozonului asupra părţii dimetilamino din VM şi rezultă un N-formilmetilamino-derivat. În a doua etapă rezultă 4-(dimetilamino)benzofenonă şi *p*-(dimetilamino)fenol. Ca produse ozonizate, se mai formează mici cantităţi, chiar urme, de 4-(N-formilmetilamino)benzofenonă şi un N,N'-diformilmetilamino-derivat.

MATSUI, M., NAKABAYASHI, H., SHIBATA, K. şi TAKASE, Y., Bull. Chem. Soc. Jpn., 57, nr. 11. noiem. 1984, p. 3312—3316.

E.B.

Peroxidarea cu permanganat a ciclohexenei. S-a continuat un studiu asupra peroxidării ciclohexenei pentru a forma *cis*-1,2-ciclohexandiol, utilizînd un aparat cu o agitare turbulentă îmbunătăţită. Făcînd apel la o metodă de comparare a randamentelor de produs, s-a putut evalua efectul unei variaţii a temperaturii, a concentraţiei în metanol, a diluţiei şi raporturilor permanganat/ciclohexan. Influenţa temperaturii este slaabă, deoarece randamentele nu se diminuează decît la temperaturi extreme (— 20 şi 40°C). Adăugarea metanolului în cantităţi mici (< 10%) provoacă o creştere uşoară a randamentelor; totodată se observă o diminuare a randamentelor atunci cînd concentraţia metanolului adăugat este $\geq$ 75%. Noile condiţii de agitare permit obţinerea unor randamente de 83—86%, pentru o concentraţie de permanganat de potasiu de 0,05 M.

TAYLOR, J. E., Can. J. Chem., 62, nr. 12, dec. 1984, p. 2641—2645.

T.S.

Eterlipide ca substraturi pentru studiul specificităţii enzimelor pentru biosinteza glicerolipidelor în plante superioare. Eter-glicerolipide, mai ales alchilacilglicerine şi alchilacilglicerofosfocoline, sînt sintetizate de celulele fotomixotrope de rapiţă (*Btassica napus*) în culturi de suspensie, din diverse monoalchilglicerine exogene. S-a studiat distribuţia stereospecifică a resturilor de acil în aceste eter-glicerolipide, în funcţie de lungimea catenei şi de gradul de nesaturare a resturilor de acil, comparînd-o cu distribuţia resturilor de acil în acil-glicerolipidele endogene corespunzătoare. Rezultatele arată următoarele: (a) alchilacilglicerofosfocolinele au putut înlocui pînă la o jumătate din membranlipidele fiziologice corespunzătoare, adică diacilglicerofosfocolinele, fără a modifica cantitatea totală a colinglicerofosfolipidelor, în comparaţie cu celulele netratate; (b) compoziţia resturilor de acil în totalitatea celulelor de rapiţă nu a fost practic modificată de acizii graşi proveniţi din scindarea oxidativă a diferitelor resturi alchilice ale eter-glicerolipidelor; (c) în 1-0-alchil-2-acilglicerine derivate din alchilglicerine exogene şi în 1,2-diacilglicerine au fost găsite compoziţii diferite de resturi de acil, ceea ce indică căi de biosinteză diferite la formarea acestor două glicerolipide neutre; (d) enzimele implicate în sinteza speciilor moleculare de 1-0-alchil-2-acil- sau 2-0-alchil-1-acilglicerofosfocoline, precum şi de 1,2-diacilglicerofosfocoline prezintă specificităţi similare în ceea ce priveşte lungimea catenei şi gradul de nesaturaţie atît a resturilor de alchil, cît şi a celor de acil corespunzătoare. Astfel, eter-glicerolipidele formate în celulele vegetale din alchilglicerine exogene par să fie metabolizi indicaţi pentru studiul specificităţii enzimelor implicate în biosinteza glicerolipidelor.

WEBER, N., Fette-Seifen-Anstrichmittel, 87, nr. 2, febr. 1985, p. 87—93.

A.W.

Ubichinone şi alte biochinone. Termenul de biochinone (sau lipochinone) include numeroase benzo- şi naftochinone, prezente în natură, purtînd catene laterale poliprenice. Cea mai importantă funcţie a biochinonelor este participarea lor la activităţile de transport electronic, datorită capacităţii lor de a suferi oxido-reducere. În natură ele apar adesea asociate cu structuri subcelulare, fie în organisme animale, fie în plante, fie în microorganisme. Biochinonele pot fi divizate în patru grupe: ubichinone, vitamine K, plastochinone şi tocoferilchinone. Dintre acestea, ubichinonele sînt cele mai răspîndite în natură. Pe baza unor referinţe de literatură selecţionate, se discută ocurenţa, formarea şi importanţa biochinonelor în reacţiile redox biologice. Se relatează apoi despre sinteza industrială a ubichinonei O_{10} (cu zece unităţi de izopren în catena laterală). Datorită importanţei biologice a ubichinonelor, se recomandă ca în cercetările de rutină, alături de vitamina E să se determine şi ubichinonele.

JACINI, G., Fette-Seifen-Anstrichmittel, 87, nr. 2, febr. 1985, p. 57—60.

A.W.

INGINERIE CHIMICĂ

Echilibre vapori—lichid în sistemul amoniac—hidrogen sulfurat—apă. Pe baza publicaţiilor lui Edwards, Maurer, Newman şi Prausnitz (modelul EMNP) cît şi a celor lui Beautier şi Renon a fost dezvoltat programul VLEELYT pentru echilibre de faze ale unor electroliţi slabi, volatili, în soluţii apoase. Datele folosite de autori pentru modelul propus în lucrare au fost obţinute în parte din literatură, în parte au fost stabilite de autori pe cale experimentală, pentru sistemele amoniac—apă şi amoniac-hidrogen sulfurat—apă în domeniul bogat în amoniac. S-a constatat că, la exces de amoniac şi la puteri ionice mici în soluţie, modelul poate fi aplicat la concentraţii de amoniac pînă la circa 30 modele, în tot domeniul de temperaturi cercetat (40—100°C).

STIMMING, R., PAPE, D., STÖCK, S., WETTENGEL, W. şi FREYDANK, H., Chem. Tech. (Leipzig), 37, nr. 1, ian. 1985, p. 27—30.

E.B.

Cristalizarea din topitură a unor substanţe organice şi aplicaţia ei în industrie. Cristalizarea din topitură este unul din cele mai eficiente procedee de separare termică, în comparaţie cu rectificarea, extracţia şi cristalizarea din soluţii. Prin aceasta se înţelege concentrarea, respectiv obţinerea în stare pură a unor substanţe prin trecerea de faze topitură → cristal, fără introducerea unui solvent. Cristalizarea din topitură se aplică preferenţial la separarea de substanţe cu puncte de fierbere foarte apropiate sau puncte azeotrope, cît şi la purificarea de substanţe sensibile la temperatură. Un rol important la cristalizarea din topitură îl au — similar cristalizării din soluţii — poziţia echilibrului termodinamic, precum şi cinetica formării germenilor şi a creşterii cristalelor. Procedeele aplicate pe scară industrială pentru cristalizarea din topitură se împart în două grupe: procedee la care din topitură se separă straturi aderente de cristale pe suprafeţe răcite, astfel încît restul de lichid poate fi separat fără o altă operaţie de separare; procedee la care întreaga topitură este trecută prin răcire într-o suspensie de cristale, care — într-o etapă următoare — este separată în solid şi topitură reziduală (de obicei printr-o separare mecanică de lichid). Toate aceste aspecte sînt discutate în articol. Ca exemple din industrie la care se aplică cristalizarea din topitură sînt prezentate: purificarea acidului monocloracetic, îmbogăţirea în antracen, purificarea acidului benzoic şi obţinerea *p*-xilenului din amestecuri de izomeri. Pe baza unor exemple ilustrative de echilibre binare de faze (topitură/solid — vapori/lichid, respectiv topitură/solid —

lichid/lichid) este explicat modul cum, prin cuplarea cristalizării din topitură şi rectificarea, respectiv extracţia, pot fi învinse punctele eutectice şi azeotrope, realizîndu-se astfel o separare de amestecuri în componente pure.

RITTNER, S. şi STEINER, R., Chem. — Ing. — Tech., 57, nr. 2, febr. 1985, p. 91—102.

E.B.

Modelarea cascadelor de cristalizoare: Modelarea matematică a procesului de cristalizare formează fundamentul pentru dimensionarea şi proiectarea aparatelor de cristalizare cît şi pentru conducerea optimă a procesului, cu scopul de a realiza cerinţele de calitate pentru produs cît se poate de mult numai prin cristalizare. Bazele modelării sînt: bilanţul de masă, bilanţul de componente şi bilanţul de energie, care cuprind partea cantitativă a procesului, precum şi bilanţul granulaţiei, care exprimă latura calitativă a procesului. Bilanţurile de masă, componente şi energie se stabilesc în inginerie pe cale uzuală. Pentru bilanţul de granulaţii, el se bazează cel mai bine pe conceptul MSMPR, prezentat în articol. Relaţiile obţinute sînt aplicate la o cascadă de cristalizoare. Sînt date soluţiile generale pentru funcţia de repartiţie a densităţii granulaţiei şi momentele statistice pentru patru tipuri de soluţii, care au fost stabilite prin alegerea condiţiilor limită. Se discută de asemenea obţinerea de date cinetice din cercetări experimentale, prezentîndu-se o nouă metodă care permite evaluarea cascadelor de cristalizoare prin metode matematice simple.

KARWOTH, R. şi GRAMLICH, K., Chem. Tech. (Leipzig), 37, nr. 3, mart. 1985, p. 118—122.

E.B.

Pervaporarea şi permeabilitatea gazelor — Fundamentele dezvoltării procesului. În comparaţie cu ultrafiltrarea şi osmoza inversă, ca cele mai importante procedee cu membrană actuale, permeabilitatea gazelor şi pervaporarea se găsesc de abia la începutul folosirii lor comerciale. La permeabilitatea gazelor, atît materialul de alimentare („feed") cît şi permeatul sînt în stare gazoasă, iar forţa motoare este un gradient de presiune $p_1 > p_2$. La pervaporare, în schimb, curentul de alimentare este întrodus în stare lichidă şi transportul este impus pe partea permeatului, prin aplicare de vid. Componentele unui amestec pătrund prin membrană şi deoarece presiunea lor parţială pe partea produsului este mai mică decît presiunea vaporilor saturaţi ($p_1 < p_2$), ele trec aici în stare de vapori. Cît de diferite ar fi procedeele cu membrană, descrierea transportului de materiale poate fi redusă în toate cazurile la două concepţii modelare: modelul cu soluţie/difuziune şi modelul cu pori. Pe baza transportului de materiale prin membrană sînt discutate influenţele următoarelor puncte la proiectarea unor instalaţii pentu pervaporare şi permeabilitatea gazelor: asimetria membranelor; polarizarea de concentraţie; conducerea fluxului în modul; pierderea de presiune; problema transportului de căldură (existentă numai în cazul pervaporării). În legătură cu fluxul în modul, se face o comparaţie, din punct de vedere economic, între cascada de membrane şi coloana de membrane. În final se face o discuţie cu privire la aplicaţiile comerciale, respectiv la posibilităţile de folosire în viitor a procedeelor de permeabilitatea gazelor şi de pervaporare.

RAUTENBACH, R. şi ALBRECHT, R., Chem. — Ing. — Tech., 57, nr. 2, febr. 1985, p. 119—130.

E.B.

Prognozarea compoziţiei granulometrice a unui material măcinat. Au fost efectuate cercetări asupra procesului de măcinare în mori cu bile, în vederea găsirii unor relaţii care să permită transpunerea rezultatelor de laborator la scară industrială. Determinările s-au efectuat pe cuarţit. S-a stabilit că rezultatele măcinărilor de laborator, pe porţiuni succesive, se pot transpune la scară mare şi s-a stabilit metodologia de lucru corespunzătoare. Au fost deduse ecuaţiile necesare pentru prognozarea rezultatelor la scară tehnică.

RYNCARZ, A. şi STOBIERSKI, A., Rudy Metale Niezelazne, 30, nr. 1, ian. 1985, p. 10—13.

G.G.

Utilizarea aparaturii chimice pe bază de grafit — o direcţie de perspectivă pe linia economiei de metale. Se prezintă dezvoltarea pe care a luat-o în ultimele decenii în U.R.S.S. producţia de aparate şi diferite piese din materiale grafitice pentru industria chimică. Aparatura din grafit se utilizează în prezent în industria fibrelor sintetice, în fabricaţia titanului şi magneziului, în uzine cocsochimice, în sinteză organică (producţia de alcool, substanţe aromatice, preparate medicale) etc. Din grafit se confecţionează, în special: condensatoare, răcitoare, absorbere, cloruratoare, evaporatoare, desorbere ş.a., care se folosesc în medii corosive acide şi alcaline, la temperaturi pînă la 190°C.

ZINCENKO, A. I., Ţvet, Metalli, nr. 2, febr. 1985, p. 48—50.

G.G.

Aparatura utilizată în ciclul de extracţie din procesul de obţinere hidrometalurgică a cuprului. Se prezintă tipurile de extractoare industriale utilizate în prezent pentru extracţia metalelor neferoase, în particular a cuprului. Se descriu schemele fundamentale de aparatură aplicate de diferite firme, incluzînd reactoarele de agitare şi cele de decantare. Se dau date economice orientative privind costurile procesului de separare prin extracţie pentru o serie de metale (cobalt, nichel cupru, pămînturi rare, uraniu, zirconiu, hafniu).

SZYMANOWSKI, J. şi Zeyan Anwar Rashid, Rudy Metale Niezelazne, 30, nr. 1, ian. 1985, p. 20—24.

G.G.

Analiza cineticii de depunere a crustelor pe suprafeţele schimbătoarelor de căldură din industria aluminei. În industria aluminei prin procedeul Bayer una dintre cauzele principale ale pierderilor de căldură în fazele de leşiere în autoclave şi de evaporare a soluţiilor de aluminat o constituie depunerea de cruste pe suprafeţele schimbătoarelor de căldură. S-a constatat că la formarea unor cruste cu o grosime de 1 mm, suprafaţa de schimb termic trebuie dublată. Cercetarea procesului de formare a crustelor a demonstrat că acestea constituie consecinţa unor reacţii chimice în lanţ. Atomii cu valenţe inferioare şi radicalii care există în soluţiile de aluminat datorită reacţiilor în lanţ, sînt transportaţi prin procese de difuziune termică către suprafeţele de încălzire, unde are loc recombinarea lor, cu formare de molecule ale noilor faze solide, care formează crustele. Se propune o nouă schemă cinetică care explică procesul de formare a crustelor pe suprafeţele de schimb termic din fabricile de alumină.

RAIZMAN, V. L., Izv. Vîşih Ucebn. Zavadenii, Ţvet. Metallurghia, nr. 1, 1985, p. 29—34.

G.G.

Analiza în infraroşu a modificărilor structurale la cărbunii din Sulcis şi la alţi cărbuni sub încălzire progresivă. Autorii au studiat comportarea la încălzire succesivă (25 pînă la 1000°C) şi în prezenţă de aer a unor sorturi de cărbuni proveniţi din Sulcis (Italia), Africa de Sud, R. P. Polonia şi Anglia. Cercetările au fost efectuate cu ajutorul spectroscopiei în IR, în regiunea 4000—200 cm^{-1}. S-a constatat că în timpul combustiei cărbunilor apare o primă etapă în care se produc modificări slabe şi progresive în structură, datorită eliminării umidităţii, gazelor cu mase moleculare mici şi componentelor absorbite. Autorii au găsit că acest lucru se produce pînă la 350°C, pentru cărbunii din Sulcis, şi peste 450 şi 500°C pentru alţi cărbuni. Procesul de combustie începe de la aceste temperaturi şi spectrele încep să arate diferenţe remarcabile legate de modificări substanţiale de structură, peste 700—800°C. La temperaturi mai ridicate, modificările din spectre pot fi legate de modificările constituenţilor minerali, cum ar fi descompunerea carbonaţilor, topirea unor componente din cenuşă etc. Unde la început procesele importante (eliminarea de apă şi dezabsorbţia gazelor) sînt în esenţă endotermice, peste 300—450°C predomină procesele exotermice de combustie. Diferenţele remarcabile în regiunea 1200—400 cm^{-1} a spectrelor, în tot domeniul de temperaturi considerat, evidenţiază o distribuţie diferenţiată a materialelor anorganice în cărbunii din Sulcis, în comparaţie cu alte sorturi de cărbuni.

D'ALESSIO, A. şi BENEDETTI, E., Chim. Ind. (Milano), 66, nr. 11, noiem. 1984, p. 689—693.

E.B.

Sinteze de zeoliţi în prezenţă de componente organice. Un compus organic adăugat la amestecul de materii prime pentru sinteze de zeoliţi modifică remarcabil tipurile de produse cristaline, modificînd atît structura cît şi compoziţia. Există o vastă literatură cu privire la sinteze de zeoliţi sau de produse similare zeoliţilor la care s-a adăugat un component organic. Existau mai multe teorii cu privire la rolul sării organice adăugate. Una se referă la „efectul chimic" al cationului organic asupra soluţiilor iniţiale. Cea mai răspîndită este teoria cu privire la „efectul de şablonare" conform căreia compusul organic se comportă ca un şablon în jurul căruia creşte reţeaua cristalină a anionului aluminosilicat. Această teorie a fost extinsă la teoria „efectului de direcţie". Autorii sînt adepţi ai teoriei „specificităţii", care corelează structura cristalină cu componentul organic. Rezultatele experimentale obţinute de autori, împreună cu alte rezultate indicate în literatură au arătat că pornind de la componente organice diferite se poate obţine un zeolit foarte diferit ca formă şi dimensiuni. Asemenea observaţii au condus pe autori să reexamineze problema în mod critic. În articol se discută: zeoliţii cu raport $SiO_2/Al_2O_3 \leqslant 10$; zeoliţii cu raport $SiO_2/Al_2O_3 > 10$; silicaţii; mordenitii cu raport $SiO_2/Al_2O_3 > 10$; metasilicaţii cristalini; fosfaţii de aluminiu cristalini şi rezultatele obţinute de autori. Studiul se încheie cu concluzii foarte vaste. Sînt indicate 301 de referinţe bibliografice.

MORETTI, E., CONTESSA, S. şi PADOVAN, M., Chim. Ind. (Milano), 67, nr. 1—2, ian. — febr. 1985, p. 21—34.

E.B.

Extracţia zirconiului şi hafniului cu tributilfosfaţi. În vederea îmbunătăţirii procesului tehnic de separare a zirconiului şi hafniului, s-a cercetat comparativ extracţia acestor elemente cu tri-*n*-butilfosfat (reactivul industrial actual) şi cu tri-*izo*-butilfosfat. Cercetările s-au efectuat pe soluţii acide de Zr şi Hf, folosind tributilfosfaţi 100% sau dizolvaţi în petrol. S-a stabilit că tri-*izo*-butilfosfatul este apropiat de tri-*n*-butilfosfat prin valorile coeficienţilor de repartiţie şi de separare ale Zr şi Hf, în schimb se dovedeşte net superior prin caracteristici tehnologice deosebit de importante, cum sînt stabilitatea chimică şi solubilitatea în medii apoase.

ŞOSTENKO, N. A., TILOV, I. A., REZNIK, A. M., şi LIUBUŞKINA, L. I., Izv. Vîşih Ucebn. Zavadenii, Ţvet. Metallurghia, nr. 1, 1985. p. 74—78.

G.G.

INDUSTRIE ORGANICĂ

Dimetilcarbonat: un nou bloc constructiv pentru producţia de chimicale organice. Literatura de specialitate acordă un interes crescînd răspîndirii aplicaţiilor dimeticarbonatului (DMC), ţinînd seamă de reactivitatea lui ca agent de metilare şi de carbonilare faţă de diverse clase de substraturi organice. Această comportare îl face un înlocuitor adecvat pentru fosgen şi dimetilsulfat în multe din aplicaţiile lor industriale. Producţia mondială de DMC a fost (1982) de 3000—4000 t/an. În articol se discută comparativ cu alţi agenţi de metilare, proprietăţile DMC şi se prezintă pe larg sinteza acestui produs pe scară industrială. Sînt arătate aplicarea DMC în diferite procese de carbonilare şi de metilare, de interes industrial, în unele cazuri originale. Considerentele folosirii DMC pe scară largă sînt: compusul se obţine din materii prime uşor disponibile, cum sînt metanolul şi fluxuri de concentraţii mici de CO; procesul de fabricaţie este destul de simplu şi trecerea la scară superioară de producţie faţă de cea existentă nu este nerealizabilă; produsul se mînueşte cu uşurinţă şi are toxicitate redusă; singurul coprodus al reacţiei de carbonilare, adică metanolul, poate fi recirculat în instalaţia de producerea DMC.

MASSI MAURI, M., ROMANO, U. şi RIVETTI, F., Ing. Chim. Ital. 21, nr. 1—3, ian. — mart. 1985, p. 6—12.

E.B.

MEDICAMENTE

Un nou sistem pentru producţia economică a comprimatelor acoperite cu un înveliş sub formă de film. Baza acestui sistem constă dintr-un con interior perforat ca exhaustiv integrat într-un înveliş convenţional. Prin utilizarea acestei metode se menţin avantajele cunoscute ale turbinei, combinate cu o tehnică nouă de aducţie a aerului. Datorită construcţiei speciale a conului, aerul trece efectiv prin stratul de comprimat-nucleu. În acelaşi timp, comprimatele-nucleu se rostogolesc deasupra perforaţiilor care se mişcă în direcţie inversă, ceea ce are efect favorabil asupra fluxului de aer. Astfel, are loc o epuizare efectivă a aerului în cantităţi relativ mici. Praful produs prin abraziunea comprimatelor-nucleu se elimină imediat, ceea ce duce la o îmbunătăţire a calităţii suprafeţei comprimatelor-nucleu acoperite cu un strat sub formă de film. În combinaţie cu procedeul cu tub de imersie, procesul de acoperire are loc în stratul de comprimate-nucleu. Prin această metodă se elimină praful şi particulele pulverizate de umiditatea din camera de acoperire. creîndu-se astfel condiţiile pentru obţinerea unor comprimate perfect acoperite. Performanţa acestui nou sistem de acoperire se demonstrează cu ajutorul unui exemplu luat direct din producţie. Sistemul de acoperire cu un strat sub formă de film se discută cu ajutorul unei diagrame Mollier *h*, *x*.

PREIS, W., DEMMER, F., GROPPENBÄCHER, G. şi HEINEMANN, Pharm. Ind. 47, nr. 1, ian. 1985, p. 73—76.

M.M.

Studii asupra sistemelor de distribuţie a medicamentelor cu eliberare controlată. Avînd în vedere că utilizarea acidului acetilsalicilic este limitată de efectele sale secundare, se condiţionează sub formă de comprimate cu eliberare întîrziată şi se analizează comparativ cu comprimatele convenţionale. Analiza celor două forme farmaceutice se efectuează în privinţa caracteristicilor fizico-chimice şi a vitezei de eliberare in vitro, prin studii de dizolvare. În cazul ambelor forme de condiţionare se obţin rezultate similare şi foarte acceptabile privind rezistenţa la rupere, friabilitatea şi testele de variaţie a greutăţii. Diferenţe principale se înregistrează în cazul acestor produse în privinţa testelor de dezagregare şi dizolvare. În cazul formei de dozaj convenţională, timpul de dezagregare nu este influenţat de *p*H, în timp ce ratele de dizolvare cresc la un *p*H cuprins între 1,2 şi 7,5. Aceste rezultate pot fi atribuite diferenţelor de solubilitate a formelor de acid acetilsalicilic, la *p*H diferit. Produsul cu eliberare întîrziată prezintă o dezagregare şi o eliberare mai rapidă pe măsura creşterii *p*H-ului. Rezultatele obţinute pun în evidenţă diferenţele existente între cele două forme de condiţionare ale acidului acetilsalicilic şi ar trebui să fie utilizate ca bază de comparaţie în elaborarea formei cu eliberare întîrziată.

SAKR, A., PICCOLO, J., Pharm. Ind., 47, nr. 1, ian. 1985, p. 113—115.

M.M.

Metodă de determinare a vitezei de dizolvare a substanţelor puţin solubile, prin flux automat. Se descrie un sistem automat pentru dizolvarea substanţelor medicamentoase puţin solubile. Mediul de dizolvare, apos, este pompat prin celule de trecere, cu design variabil. Substanţa medicamentoasă în acest dispozitiv este astfel parţial dizolvată. În compartimentul separat de extracţie, cantitatea dizolvată este extrasă în faza de cloroform, după care se separă cele două faze (apoasă, cloroform). Faza cloroformică serveşte drept lăcaş pentru substanţa puţin solubilă şi va fi utilizată pentru determinarea spectrofotometrică a substanţei dizolvate. Sistemul se utilizează concomitent pentru dizolvarea substanţelor puţin solubile, de exemplu: Nifedipine şi Nimodipine. Datorită umectabilităţii reduse a acestor substanţe, celulele de trecere cu agitator conduc la rezultate mai bune decît cele fără agitator. Măsurătorile, calculele şi reprezentările grafice ale rezultatelor sînt date automat de către un spectrofotometru UV-VIS, cu un pupitru calculator. Această automatizare îmbunătăţeşte datele analitice,

eliminîndu-se erorile din transferul de date şi calcule. Rezultatele se reprezintă grafic şi tabelar.

PORGES. E., SCHADE, B. şi ROPTE, W. Pharm. Ind., 47, nr. 1, ian. 1985, p. 77.

M.M.

Importanţa biofarmaceutică a caracteristicilor fizico-chimice şi fizico-coloidale ale unor forme de dozare. Se cercetează diferenţa dintre dezagregarea şi dizolvarea comprimatelor şi se interpretează rezultatele. În timpul comprimării directe a comprimatelor se constată că sînt importante atît caracteristicile morfologice ale celulozei microcristaline cît şi schimbările în textura comprimatelor, intervenite în timpul procesului de producţie. Pentru comprimate obţinute prin granulare, umedă, tensiunea de suprafaţă a soluţiei de granulare precum şi umectabilitatea sînt de mare importanţă. Se analizează şi influenţa modificărilor polimorfe ale barbituricelor asupra vitezei de dizolvare şi implicit, asupra biodisponibilităţii. Pentru creşterea vitezei de dizolvare a medicamentelor puţin solubile se utilizează pe scară largă tehnologia de fixare a sprayului.

LISZT, P. H., Pharm. Ind., 47, nr. 1, ian. 1985, p. 99—103.

M.M.

Interacţiuni fizico-chimice ale acidului nalidixic cu un sistem de electroliţi: studii de solubilitate. Avînd în vedere că solubilitatea unui medicament este un parametru esenţial pentru absorbţia şi eficacitatea acestuia, se studiază efectul unor diferiţi electroliţi asupra solubilităţii acidului nalidixic în apă. Multe dintre sărurile analizate se dovedesc a avea acţiune de îmbunătăţire a solubilităţii acestuia în apă. O serie de săruri prezintă o creştere moderată a solubilităţii medicamentului studiat, în timp ce alte săruri au efecte foarte mari. Efectul de solubilizare indus se constată că este afectat atît de concentraţie cît şi de tipul de sare utilizată. Pe de altă parte, alte săruri, cum ar fi fosfatul monosodic şi sarea disodică a acidului etilendiamintetraacetic determină o scădere a solubilităţii acidului nalidixic. Efectul electroliţilor studiaţi, de diferite concentraţii, asupra solubilităţii medicamentului se reprezintă grafic. Între sărurile testate figurează: fosfatul monosodic şi cel disodic al acidului etilendiamintetraacetic, citratul de sodiu, sulfatul de sodiu, fosfatul de sodiu dibazic, clorura de aluminiu şi fosfatul trisodic. Se discută dependenţa efectului de solubilizare a acestor săruri faţă de acidul nalidixic şi structura sa chimică.

GADALLA, A. F. şi ISMAIL, A. A. Pharm. Ind., 47, nr. 2, febr. 1985, p. 231—233.

M.M.

LACURI ŞI VOPSELE

Oxizi ferici pentru folosire ca pigmenţi. Influenţa unor parametri fizico-chimici asupra caracteristicilor morfologice ale fazei precipitate. Pentru a putea fi folosiţi drept pigmenţi, compuşii anorganici utili trebuie să prezinte două caracteristici fundamentale: compoziţia şi puritatea fazei solide; forma curbei de distribuţie dimensională a particulelor care alcătuiesc faza. În articol se arată că există posibilitatea de a uni cele două caracteristici principale cerute unui pigment într-o unică schemă logică, bazată pe tratarea procesului de precipitare din soluţie. Cele două caracteristici — compoziţia chimică a fazei solide şi caracteristicile morfologice (forma, dimensiunea şi distribuţia particulelor) sînt corelate cu condiţiile fizico-chimice atinse la diverse etape ale procesului de precipitare. Prima corelaţie propusă priveşte posibilitatea de a interveni asupra compoziţiei fazei de pigment acţionînd asupra fazei de specializare iniţială a cationilor precipitanţi. A doua corelaţie propusă priveşte dependenţa morfologiei de cinetica procesului de precipitare. Cele două corelaţii sînt discutate separat şi comentate pe baza rezultatelor experimentale obţinute în cursul unei cercetări efectuate pentru obţinerea de pigmenţi ferici.

ARDIZZONE, S., DEFILIPPI, F. şi FORMARO, L., Chim. Ind. (Milano), 67, nr. 1—2. ian. febr. 1985. p. 14—20.

E.B.

COROZIUNE

Recomandarea unei metode de control pentru determinarea electrochimică a caracteristicilor de pasivare ale oţelurilor CrNi austenitice în soluţii de H_2SO_4. Utilizînd soluţii dezaerate de H_2SO_4 0,1 n sau 1 n, caracteristicile de pasivare ale oţelurilor austenitice de CrNi şi CrNiMo pot fi obţinute din curbele de polarizare anodică numai după ce supratensiunea de hidrogen a fost mărită prin otrăvire specifică. În acelaşi timp, se stimulează dizolvarea de metal anodică prin adăugare de KSCN. În sensul unui compromis pentru o metodă de testare comparativă, autorii propun înregistrarea curbelor de polarizare anodică în soluţii de H_2SO_4 dezaerate, 0,1 n sau 1 n, cu un adaos de 10^{-4}% de masă KSCN, potenţio-dinamic la 20mV/min. Curbele de polarizare astfel înregistrate permit determinarea caracteristicilor de pasivare.

VOIGT, CH. şi RIEDEL, G., Korrosion 16, nr. 1, 1985, p. 35—44.

A.W.

Controlul chimic al rezistenţei la coroziune pătrunsă a oţelurilor înalt-aliate. Recomandări CAER. Ca rezultat al unor lucrări pregătitoare efectuate în cadrul CAER privind standarizarea metodelor pentru controlul chimic al rezistenţei la coroziune pătrunsă a oţelurilor înalt-aliate, au fost elaborate următoarele două recomandări CAER privind atît metodologia generală a testelor chimice, cît şi variantele de procedee: (a) testul de imersiune în soluţie de clorură ferică şi (b) testul cu indicator (procedeul albastrului Turnbull modificat). Se propune să se acorde unui cerc larg de beneficiari posibilitatea efectuării testărilor în propriul lor domeniu de activitate, după norme de lucru stabilite, urmînd ca ei să facă eventual propuneri pentru perfecţionarea metodelor.

GARZ, I., Korrosion, 16, nr. 1, 1985, p. 3—10.

A.W.

APE REZIDUALE. POLUARE

Cărbune activ granulat pentru tratamentul apelor industriale care conţin metacrilat de metil. Dintre substanţele organice care ridică probleme de poluare, metacrilatul de metil ocupă un loc important, fiind prezent în apele reziduale provenite de la fabricaţia răşinilor metacrilice. Datele din literatură privind epurarea biologică a metacrilatului de metil nu lămuresc limitele de aplicabilitate a tratamentului biologic pentru acest compus. Cercetarea autorilor a avut scopul de a verifica aplicabilitatea sistemului biologic şi a experimenta alternativa folosirii cărbunelui activ granulat pentru înlăturarea metacrilatului de metil din ape reziduale. Rezultatele obţinute au evidenţiat că aplicabilitatea tratamentului biologic este limitată la concentraţii mici de metacrilat de metil (100—150 mg/l), concentraţii care nu se întîlnesc în realitate la ape reziduale. Tratamentul nu este justificat din punct de vedere economic. În ceea ce priveşte cărbunii activi granulaţi, adoptaţi în cercetarea autorilor, rezultatele obţinute permit afirmarea că aceşti adsorbanţi pot fi folosiţi convenabil pentru înlăturarea metacrilatului de metil din ape reziduale industriale. În plus, dimensionînd oportun coloana de adsorbţie, este posibil să se epureze în timp relativ scurt în comparaţie cu tratamentul biologic, o însemnată cantitate de apă poluată.

RUSSO, M. V. şi OTTAVIANI, M., Chim. Ind. (Milano), 67, nr. 1—2, ian. — febr. 1985, p. 10—13.

E.B.

Epurarea biologică a apelor reziduale în reactorul compact. Valorificarea consecventă a cunoştinţelor tehnologice a dus la elaborarea unui reactor de înaltă performanţă pentru epurarea biologică a apelor reziduale, a reactorului compact. Acesta constă, în principiu, dintr-o incintă cilindrică, cu raportul 7:1 dintre înălţime şi diametru, în interiorul căreia este montată concentric o ţeavă. În partea de sus, incinta este prevăzută cu o duză, prin care se alimentează apa de epurat şi aer în reactor. Prin acest montaj se realizează un curent de lichid şi aer, care coboară prin ţeava concentrică şi urcă prin spaţiul inelar

dintre țeavă și pereții incintei. În partea de sus a reactorului, un preaplin asigură, pe de o parte, evacuarea aerului sărăcit în oxigen, iar pe de altă parte, a apei epurate, împreună cu masa de bacterii. Față de instalațiile convenționale, noul tip de reactor prezintă avantajele unei performanțe superioare de epurare, ale unei construcții compacte și ale unei funcționări nepoluante pentru mediul ambiant. Astfel se asigură în special posibilitatea tratării economice a apelor industriale chiar la locul unde rezultă, integrînd în felul acesta problema epurării în procesul de producție.

VOGELPOHL, A., Chem. Ind., **108**, (XXXVII), nr. 1. ian. 1985, p. 43—46

A.W.

Valorificarea apelor reziduale din industria vanadiului. Procedeele actuale de valorificare ale zgurilor de vanadiu se caracterizează printr-un volum considerabil de ape reziduale rezultate din proces, deosebit de toxice datorită conținutului lor de metale grele. Astfel, apele reziduale acide, obținute după precipitarea prin hidroliză a vanadiului, mai conțin cantități variabile de vanadiu, fier, crom și mangan. În vederea purificării acestora, a fost elaborat un nou procedeu, care constă în reducerea ionilor metalici din soluția reziduală cu deșeuri de fier, la temperatura de 80—100°C, urmată de neutralizare cu carbonat de sodiu. Pronind de la o soluție reziduală cu următoarele conținuturi de impurități (g/l): V_2O_5 — 0,40; MnO — 3,28; FeO — 1,4; Cr(VI) — 0,6—1,98; H_2SO_4 — 0,55—1,64%, s-a ajuns final la o soluție cu conținuturi de impurități corespunzătoare normelor sanitare.

KUȚENKO, S. A., IUKSEEVA, S. A. și KUDRIAȘOV, V. P., Izv. Vissih. Ucebn. Zavadenii Him. Him. Tehnol., **28**, nr. 2, febr. 1985, p. 62—65.

G.G.

DIVERSE

Imserția halogenurilor de indiu (I) în legături homonucleare, în medii apoase. Soluțiile de halogenuri de indiu(I) (InX; X=Cl), Br, I) în amestecuri de toluen/piridină sau diclormetan/piridină reprezintă medii de reacție foarte utile pentru studierea inserției InX în diverse sisteme homonucleare R_nM-MR_n(M=O, S, Se, Co); produsele sînt în general de tipul $(R_nM)_2$ InX și se obțin sub formă de aducți bis-piridină. În aceste condiții, reacția nu se va produce pentru M=Sn, Pb, P, Te, Mn, Fe. Din analizarea mecanismului unor astfel de procese de inserție se constată că proprietățile de donor și acceptor atît ale I cît și ale M sînt importante. Sistemul InX/peroxid de benzoil conduce la o serie de produse care sugerează că după inserția indiului în legătura O—O se produc reacții de transpoziție.

PEPPE, C. și TUCK, D. G., Can. J. Chem., **62**, nr. 12, dec 1984, p. 2798—2802.

T.S.

Viitor sănătos pentru tehnologia aerosolilor. Cu toate că, peste 600 tipuri de produse sînt oferite sub formă de aerosoli, industria internațională este oarecum în defensivă, mai ales de la controversa privind ozonul, din 1974. La baza acesteia stă ideea că hidrocarburile cu F și Cl — folosite ca gaz de antrenare, în exclusivitate pînă atunci — periclitează stratul de ozon protector al pămîntului. Această teorie, însă, nu a fost demonstrată. Cu toate acestea, se fac eforturi pentru înlocuirea hidrocarburilor cu F și Cl cu alte gaze de antrenare. În articol sînt trecute în revistă avantajele și dezavantajele acestora din urmă și anume, ale hidrocarburilor, ale dimetileterului, ale unor gaze comprimate și lichefiate, ca N_2, CO_2 sau N_2O. Totodată sînt discutate modificările și perfecționările aduse ambalajelor, inclusiv ventilelor acestora, dispozitivelor de încărcare și de verificare a produselor oferite sub formă de aerosoli, depozitării și transportului lor, materialelor de construcție etc. Printre noile variante menite să facă posibilă realizarea de produse comerciale ca aerosoli fără utilizarea hidrocarburilor cu F și Cl, se insistă asupra ambalajelor sub presiune cu două camere și asupra sprayurilor cu pompare. Sînt enumerate avantajele aerosolilor: realizarea unor cețuri fine, repartizarea controlabilă a unor produse pe o suprafață, uscarea rapidă la tratamentele superficiale, posibilitatea producerii de spume, înlăturarea uneltelor de aplicare, evitarea vărsării, uscării, evaporării, degenerării și risipei de produs, posibilitatea realizării unor compoziții speciale, posibilitatea aplicării în locuri greu accesibile și oferirea unui ambalaj steril. Se dau exemple de produse care devin deosebit de eficiente tehnic și economic, cînd sînt oferite ca aerosoli, parfumuri scumpe, insecticide, produse farmaceutice și medicinale. Concluzia la care ajunge autorul articolului este aceea că industria aerosolilor are în față un viitor plin de perspective și ca o dovadă în acest sens menționează și faptul că, la muzeul de științe din Londra, aerosolii figurează ca un exponat permanent.

ROXBURGH, L., Seifen-Öle-Fete-Wachse, **111**, nr. 4, 6 mart. 1985, p. 121—123.

A.W.

O nouă metodă pentru testarea abrazivității pastelor dentare. Se descrie un nou procedeu pentru determinarea abrazivității pastelor dentare. Procedeul constă în determinarea descreșterii adsorbției de colorant pe smaltul dentar. Descreșterea s-a considerat a fi corespunzătoare abrazivității. Rezultatele metodei propuse au fost evaluate prin comparație cu cele obținute prin metoda scăderii în greutate. Rezultatele găsite prin metodele menționate sînt similare. Conform rezultatelor conținute în această lucrare, abraziunea este foarte mare în primii ani și scade treptat în următorii zece ani.

GÜVEN, K. C. și ARAMAN, A., Fette-Seifen-Anstrichmittel, **87**, nr. 3, mart. 1985, p. 128—131.

A.W.

Importanța studierii lipidelor în medicină. Cerințe și utilizarea rezultatelor. Pe baza datelor din literatură, autorii trec în revistă corelația dintre alimentație și lipidele din serul sanguin. Metabolismul lipidelor este influențat de consumul zilnic de grăsime și colesterol și de raportul dintre acizii grași polinesaturați și saturați, cu toate că majoritatea colesterolului este de origine endogenă. Reducerea consumului de grăsime duce la descreșterea frecvenței bolilor coronare și, în general, a bolilor vasculare. Modificările patologice ale vaselor coronare sînt mai pronunțate la un nivel de colesterol din ser și de trigliceride mai ridicat. Asociația inversă dintre HDL-colesterol și afecțiunile coronare este de mult cunoscută. Există numeroși alți factori de risc ai acestor afecțiuni, ale căror cauze sînt complexe. Alimentația profilactică trebuie începută în tinerețe, cu eliminarea și diminuarea simultană a factorilor corelați. Funcția fiziologică a acizilor polinesaturați este tratată amănunțit. Rolul fiziologic al acizilor grași *trans* formați la hidrogenarea uleiurilor este mult diferit de cel al acizilor grași *cis* existenți în organismul uman, dar importanța lor depinde de gradul de aprovizionare cu, acizi grași esențiali. Consumul de grăsimi mai este legat și de îmbolnăviri ale rinichilor și de formarea unor tumori maligne. Compoziția în acizi grași a laptelui de mamă este foarte importantă. Consumul de grăsimi în R. P. Ungaria este ridicat, fiind de 34 kg anual pe cap de locuitor și reprezentînd 37% din aportul de energie. La prelucrarea industrială a grăsimilor ar trebui preferate procedeele avantajoase din punct de vedere fiziologic, cum este transesterificarea.

A.W.

Legături de hidrogen în *n*-alcooli cu lanțuri de lungimi diferite. Puterea anestezică a *n*-alcoolilor depinde într-un mod întrucîtva neregulat de lungimea lanțului, crescînd de la metanol (C_1) la dodecanol (C_{12}). După unii autori, tetradecanolul (C_{14}) nu are putere anestezică, iar tridecanolul (C_{13}), într-un caz s-a raportat că este intermediar între C_{12} și C_{14}, iar în altele că nu prezintă proprietatea de anestezic. Lucrarea examinează posibilitatea ca această proprietate să fie legată de tendința relativă a alcoolilor de a forma legături de hidrogen. Rezultatele nu conduc la o asemenea relație. Dimpotrivă, s-a demonstrat că gradul de asociere prin legături de hidrogen este independent de lungimea lanțului lor parafinic.

WILSON, L., B CCA DE ALENCASTRO, R., SANDORFY, C., Can. J. Chem, 63, nr. 1 ian. 1985, p. 40—45.

T.S.

Aprecierea costurilor de investiție pentru instalații chimice. Metodele de apreciere a costurilor de investiții pentru instalații chimice se împart în patru categorii principale: metode de capacitate, metode de structură, metode cu date specifice și metode de calculare. În articol sînt discutate diferitele aspecte legate de fazele unui proiect (planificarea, elaborarea și desfășurarea) și etapele de apreciere, exactitatea aprecierii și gradul de planificare. Dintre metodele de apreciere a fost dată importanță metodelor de structură și metodelor cu date specifice, ținînd seamă că au importanță esențială la desfășurarea proiectării. În ceea ce privește stabilirea unui sistem de evaluare, se arată că el trebuie rezultat din corelațiile dintre fazele de proiectare, etapele de apreciere, exactitatea aprecierii, gradele de planificare și metodele de apreciere. Pentru fiecare etapă de apreciere, care este subordonată unei faze de proiectare, este necesară o anumită exactitate. Nu trebuie, însă, neglijată corelația fundamentală dintre exactitatea de apreciere și gradul de planificare. Sistemul prezentat în articol se bazează pe date fundamentale cunoscute cît și pe cercetările proprii ale autorilor.

PRINZING, P., RÖDI, R. și AICHERT, D., Chem.-Ing.-Tech. 57, nr 1, ian. 1985, p. 8—14.

E.B.

Nivelul de cunoștințe și liniile de dezvoltare ale mecanicii solidelor în vrac. Mecanica materialelor în vrac răspunde astăzi la următoarele trei sarcini principale: determinarea teoretică și experimentală a reacției unui material dat față de o încărcare indicată în prealabil; pregătirea de proiecte pentru confecționarea de elemente constructive avînd securitate la funcționare; proiectarea de mașini, aparate sau procedee. În articol sînt prezentate exemple cu privire la aceste trei sarcini. Trebuie să se constate, însă, că mecanica materialelor în vrac poate da pînă astăzi numai răspunsuri limitate la întrebări limitate. Aceste întrebări se referă în esență la modul cum se desfășoară o curgere lentă, staționară, respectiv la ce stări de tensiune limită se pune în mișcare un material în vrac existent. În ceea ce privește liniile de dezvoltare actuale ale mecanicii materialelor în vrac, ele prezintă următoarele caracteristici: cuantificarea interacțiunii între forțele de curgere și cele de aderență; combinarea rezultatelor obținute la domenii parțiale într-un tot mai complex; cercetarea comportării materialelor în vrac formate din particule care se mișcă repede.

MOLERUS, O., Chem.-Ing.-Tech., 57, nr. 1, ian. 1985. 1—7.

E.B.

Model pentru prezicerea rezistenței aliajelor. Analiștii metalurgiști au utilizat diverse modele matematice în încercarea de a determina rezistența diferitelor aliaje termorezistente. Totuși, aceste modele sînt supuse unor erori inerente și precizia lor este limitată. Programul de calcul pentru o tehnică biliniară elimină subiectivitatea și permite o analiză precisă a unor seturi largi de date. Această tehnică a fost aplicată unor aliaje standard sau particulare pentru perioade de peste doi ani. În plus de analiza aliajelor existente, folosind datele disponibile, extrapolarea datelor a făcut utilă tehnica în elaborarea de noi aliaje a căror viață poate fi determinată fără testare îndelungată.

BAYER, R. și KHANDROS, Hydroc. Process, 64, nr. 1 ian. 1985, p. 72—74.

T.S.

Procese de formare de straturi și mecanisme de acțiune ale aditivilor ce formează straturi, pentru lubrifianți. Pe baza exemplelor unor anumiți aditivi, se tratează mecanismele de formare de straturi pe suprafețe de frecare metalice. Interacțiunea dintre sulfuri organice și metale duce la formarea de straturi de reacție, cu participarea activă a metalului de frecare. Acțiunea esterilor dicarboxilici capabili de policondensare determină formarea de straturi fără formare de compuși cu metalul (acoperire). Cele două mecanisme diferite de formare de straturi duc la o lubrifiere ce este însoțită, respectiv nu este însoțită, de uzură. Pe baza exemplului aditivilor de tip metaldialchilditiofosfat, se arată că, în funcție de condiții diferite de reacție, respectiv de solicitare, se formează straturi cu diferite compoziții și caracteristici. Astfel, dialchilditiofosfații de zinc tipici formează în condiții de reacție blînde acoperiri organice, cu masă moleculară mai mare, care trec în straturi limită bogate în Zn și P, pe măsură ce solicitarea crește. În condițiile unor presiuni mari pe suprafețe se formează în final straturi de reacție din sulfuri de fier. Sînt tratate mecanismele specifice de formare de strat pentru diverșii aditivi. Se arată că, în principiu este posibil, prin alegerea aditivilor adecvați, cu stabilități termice diferite și capacități de reacție diferențiate față de metalul de frecare, să se formuleze combinații de aditivi cu o înaltă valoare de utilizare pentru scopuri speciale.

MEYER, K., Z. Chem., 24, 12, dec. 1984, p. 425—435.

A.W.

γ-Tocoferol, ca antioxidant natural. S-a examinat eficacitatea antioxidativă a γ-tocoferolului în diverse uleiuri și grăsimi, în comparație cu alți tocoferoli și antioxidanți comerciali, prin testul Rancimat. În același timp s-a comparat efectul prooxidativ al tocoferolilor și al antioxidanților în concentrații mai mari. Au fost efectuate încercări de stabilizare pe o grăsime specială de fript. A fost testată, de asemenea, posibilitatea stabilizării vitaminei A (în untura de pește). S-a constatat că γ-tocoferolul este mai eficient din punct de vedere antioxidativ, decît ceilalți antioxidanți examinați.

PONGRACZ, G., Fette-Seifen-Anstrichmittel, 86, nr. 12 dec. 1984, p. 455—460.

A.W.

SPECTROMETRE DE MASĂ

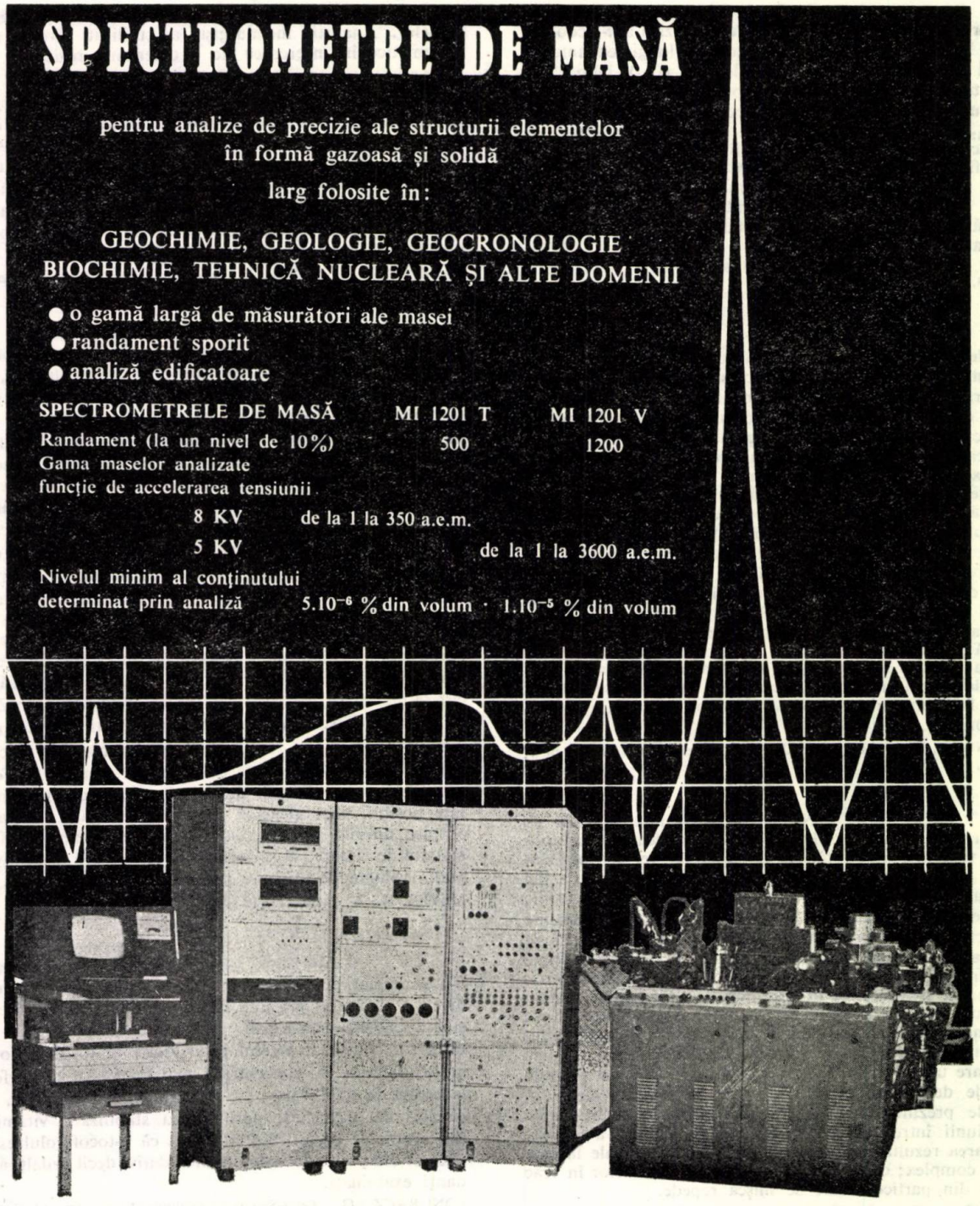
pentru analize de precizie ale structurii elementelor
în formă gazoasă și solidă

larg folosite în:

GEOCHIMIE, GEOLOGIE, GEOCRONOLOGIE
BIOCHIMIE, TEHNICĂ NUCLEARĂ ȘI ALTE DOMENII

- o gamă largă de măsurători ale masei
- randament sporit
- analiză edificatoare

SPECTROMETRELE DE MASĂ	MI 1201 T	MI 1201 V
Randament (la un nivel de 10%)	500	1200
Gama maselor analizate funcție de accelerarea tensiunii		
8 KV	de la 1 la 350 a.e.m.	
5 KV		de la 1 la 3600 a.e.m.
Nivelul minim al conținutului determinat prin analiză	5.10^{-6} % din volum	1.10^{-5} % din volum



Exportator: V/O **Techsnabexport** USSR MOSCOW

URSS, 121200 Moscova, Smolenskaia-Sennaia, 32/34; Telefon: 244—32—85;
Telex: 411328 TSE SU

PUBLICOM

Indicatori tehnico-economici '80

*66. UREEA**

b. Procedeul Snamprogetti

Acest procedeu permite obținerea ureei din amoniac și bioxid de carbon.

În acest scop, amoniacul și bioxidul de carbon sînt introduse în reactor la presiunea de 150 at, cu formarea de uree și carbamat de amoniu.

Carbamatul existent în masa de reacție rezultată este descompus și separat într-o instalație anexă, într-o singură fază, la presiunea de funcționare a reactorului de uree.

Pentru reintroducerea soluției de carbamat în reactorul de uree, se folosește un ejector acționat de amoniac. Pentru disocierea carbamatului, soluția ce se evacuează din reactor este trimisă la un striper cu amoniac.

Vaporii supraîncălziți ce se degajă trec printr-un condensator de carbamat de înaltă presiune care permite obținerea aburului.

Reactorul de sinteză a ureei funcționează la temperatura de 185°C și la un raport molar amoniac: bioxid de carbon de 3,5:1 iar striperul funcționează la temperatura de 200°C, situație în care gradul de conversie total al bioxidului de carbon cu instalația de sinteză atinge aproape 90%.

Soluția de uree ce părăsește striperul este depresurizată și încălzită în două etape succesive, pentru ca amoniacul și bioxidul de carbon să se degaje. Odată recuperate, acestea sînt reciclate sub formă de soluție de carbamat de amoniu.

Ureea rezultată poate fi prelucrată sub orice formă comercială (granule, cristale etc.) procedeul permițînd obținerea de produse cu calități diferite, în funcție de necesități.

Autorii procedeului afirmă că acesta nu ridică probleme în legătură cu poluarea mediului înconjurător. Toate gazele reziduale sînt spălate în instalații corespunzătoare și descărcate în atmosferă practic lipsite de amoniac.

În apele reziduale, ureea nu se găsește în cantități mai mari de 200 p.p.m. Consumurile specifice de materii prime și utilități pe tona de uree granulată sînt următoarele:

— amoniac, t	0,570
— bioxid de carbon, t	0,740
— abur de 23 at, t	0,850
— energie electrică, kWh	105
— apă de răcire, m³	70
— abur de 3 at debitat, t	0,100

Procedeul descris este aplicat industrial în 25 de instalații în funcțiune, din care unele dispun de o capacitate nominală de peste 2 000 t/zi uree, și urmează a fi extins în alte 14 instalații ce se află în curs de montaj.

* Pentru celălalt procedeu vezi Rev. Chim. (București), 34 nr. 10, 1983, p. 956.

*30. CLORURA DE VINIL**

d. Procedeul Mitsui-Toatsu

Acest procedeu permite obținerea clorurii de vinil monomer din etilenă și clor prin intermediul dicloretanului care este supus unei cracări termice.

Prin acest procedeu, dicloretanul se obține de fapt în două instalații distincte prin două metode diferite:

1. *Prin clorurarea directă a etilenei*

În instalația de clorurare directă, etilena și clorul sînt introduse în reactorul de clorurare în care reacția de adiție are loc în fază lichidă la temperatura de fierbere a dicloretanului în prezență de catalizatori.

Datorită alegerii acestei temperaturi de lucru, dicloretanul rezultat se evacuează din reactor lipsit de clor și de urme de catalizator.

2. *Prin oxiclorurarea etilenei*

În instalația de oxiclorurare, procesul decurge în prezența unui catalizator în pat fluidizat, în reactor fiind introduse etilena, oxigenul și acidul clorhidric rezultat ca subprodus de la cracarea termică a dicloretanului în amestec cu gazele recirculate. Căldura de reacție degajată este preluată din reactorul de oxiclorurare de către un circuit de apă fierbinte și valorificată sub formă de abur, care este utilizat la purificarea dicloretanului.

Gazele rezultate din reactorul de oxiclorurare sînt răcite pentru condensarea dicloretanului și a apei rezultate din reacție. Dicloretanul este separat de apă prin decantare, apoi neutralizat prin spălare cu o soluție alcalină și, în final, supus unei operații de deshidratare. Gazele rămase după condensarea dicloretanului și a apei sînt reciclate în reactorul de oxiclorurare, așa încît nu apar probleme de poluare a aerului.

Dicloretanul deshidratat provenit din instalația de oxiclorurare se amestecă cu dicloretanul uscat provenit din instalații de clorurare directă, amestecul rezultat fiind trimis la o instalație de purificare, unde acesta se separă de impuritățile mai volatile și de cele mai puțin volatile.

Dicloretanul purificat este supus unui proces de cracare termică la presiuni și temperaturi ridicate cu formare de clorură de vinil și acid clorhidric. Gazele rezultate din cracare sînt supuse unei răciri rapide. Din aceste gaze se separă mai întîi acidul clorhidric, care se reintroduce în instalația de oxiclorurare, și apoi dicloretanul, care este, de asemenea, reciclat. Clorura de vinil purificată este uscată prin trecere printr-o coloană umplută cu hidroxid de sodiu solid.

Pentru obținerea unei tone de clorură de vinil monomer sînt necesare 470 kg etilenă, 570 kg clor și 14 kg oxigen.

Clorura de vinil realizată prin acest procedeu conține următorele:

— clorură de vinil, min.%	99,99
— acid clorhidric	urme
— fier, p.p.m.	0,02
— acetilenă, p.p.m.	0,08
— butadienă, p.p.m.	2,92
— clorură de metil, p.p.m.	19,42

Procedeul descris a fost industrializat în mai multe instalații ce au dispus la începutul anului 1983 de o capacitate totală de producție de 815 000 t/an. Alte instalații noi, totalizînd o capacitate de producție de 610 000 t/an, sînt în curs de montaj.

* Pentru celelalte procedee vezi Rev. Chim. (București), 33 nr. 12, 1982, p. 1983 și 1984.

23. *BENZENUL**

a. Procedeul Arco Technology

Acest procedeu permite conversia toluenului sau a unui amestec de toluen și hidrocarburi aromatice C_9 în xileni și benzen prin reacții de disproporționare și transalchilare.

În acest procedeu, toluenul singur sau în amestec cu hidrocarburi aromatice C_9 sînt introduse într-un reactor catalitic în care are loc reacția de transalchilare și/sau de disproporționare cu formarea de benzen și xileni în prezența unui catalizator ieftin, care se regenerează continuu.

Hidrocarburile aromatice folosite ca materii prime, în amestec cu cele recirculate sînt preîncălzite cu ajutorul produselor de reacție evacuate din reactor și apoi aduse în stare de vapori la temperatura de reacție într-un cuptor cu flacără.

Apoi, aceştia sînt introduşi în contracurent cu catalizatorul care curge în jos. Vaporii separaţi de catalizator sînt evacuaţi pe la partea superioară a reactorului, condensaţi şi stabilizaţi.

Amestecul de hidrocarburi rezultat este introdus într-o instalaţie de fracţionare de unde se separă benzenul, toluenul, xilenii şi fracţiunea de hidrocarburi aromatice C_9 nereacţionată. Toluenul şi fracţiunea C_9 sînt reintroduse în circuit.

Catalizatorul care se dezactivează ca urmare a depunerii de cocs este trecut continuu la un cuptor regenerator unde cocsul este eliminat prin ardere cu ajutorul unui curent de aer. Căldura de ardere se recuperează sub formă de abur. Întreaga instalaţie este executată din materiale de construcţie uzuale.

În acest procedeu, randamentul în xileni şi benzen este de 95%. Astfel, în funcţie de proporţiile de toluen şi fracţiune C_9 folosite, rezultă xileni în proporţie de 55—84% şi benzen în proporţie de 40—10%. Restul produselor sînt mici cantităţi de gaze, hidrocarburi aromatice grele şi cocsul care este nerecuperabil.

Consumul specific de utilităţi pe tona de amestec de hidrocarburi introduse în instalaţie este următorul:

— combustibil, mil. kcal	0,50—0,85
— energie electrică, kWh	20—35
— abur (net), kg	100—200
— apă dedurizată, m^3	0,2 —0,4
— apă de răcire, m^3	3,5 —7,0

Procedeul descris este aplicat în cinci instalaţii industriale construite în S.U.A., Mexic şi R. P. Chineză, avînd o capacitate totală de prelucrare de 622 000 t/an.

* Pentru celelalte procedee vezi Rev. Chim. (Bucureşti), 33, nr. 10,1982, p. 987—988

71 h. Procedeul Monsanto de recuperare a hidrogenului *

Acest procedeu permite recuperarea hidrogenului din gazele reciclate din procedeele de hidrogenare, din gazele de purjare de la fabricarea amoniacului, precum şi din amestecuri de gaze conţinînd hidrogen şi oxid de carbon.

Acest procedeu permite obţinerea unui hidrogen cu o puritate de 90—99%. Separarea hidrogenului decurge cu ajutorul unor membrane separatoare de gaz. Instalaţia este echipată, de asemenea, cu schimbătoare de căldură, cu separatoare de picături şi, uneori, chiar cu scrubere pentru recuperarea amoniacului.

În cazul separării hidrogenului din gazele reziduale de la rafinării, separarea se face cu ajutorul unor membrane semipermeabile de forma tubulară, montate în fascicul sub forma unui schimbător de căldură în formă de U, recuperîndu-se hidrogenul cu un randament de pînă la 95%, dintr-un amestec de gaze ce conţin 40—80% hidrogen. Procedeul s-a dovedit eficient în cazul unui amestec de hidrocarburi şi hidrogen, atunci cînd se urmăreşte lichefierea acestora simultan cu valorificarea hidrogenului.

În cazul prelucrării gazelor de purjare din instalaţiile de amoniac, procedeul menţionat asigură recuperarea, practic integrală, a amoniacului şi a peste 95% din hidrogenul care în instalaţiile convenţionale se pierde prin gazul de purjare. Hidrogenul astfel recuperat are o concentraţie de peste 97%, este lipsit de amoniac şi poate fi utilizat ca materie primă la diverse procedee de hidrogenare.

În industria petrochimică, acest procedeu se aplică la recuperarea hidrogenului din gazele de purjare şi la corectarea raportului dintre oxidul de carbon şi hidrogen, atunci cînd gazele de sinteză au un conţinut în hidrogen prea ridicat, ca, de exemplu, în procesele de oxosinteză, la fabricarea acidului formic, a acidului acetic etc.

Deşi procedeul de separare Monsanto cu ajutorul membranelor semipermeabile este nou, el şi-a găsit, într-un interval relativ scurt de timp, largi aplicaţii, în prezent fiind în funcţiune sau în curs de construcţie peste 50 de instalaţii industriale cu capacităţi de prelucrare între 5 000 şi 1,3 mil.m^3/zi.

* Pentru celelalte procedee vezi Rev. Chim. (Bucureşti), 34, nr. 12, 1983, p. 1153 şi 35, nr. 1, 1984, p. 95.

72 e. Procedeul de deshidratare a gazelor WT-2 (DRIZO)-Dow chemical *

Acest procedeu permite deshidratarea gazelor naturale, a gazelor provenite din instalaţiile de cracare, a azotului, a bioxidului de carbon şi a gazelor naturale substituite. Procedeul se aplică eficient în cazul gazelor de care este necesară coborîrea substanţială a punctului de rouă, respectiv, pînă la −70°C.

În acest procedeu, gazele umede sînt introduse într-un absorber în care circulă în contracurent cu un circuit de glicol şi se evacuează deshidratate pe la partea superioară a acestuia, în timp ce glicolul saturat cu vapori de apă este introdus într-un vas de detentă unde are loc separarea gazelor dizolvate în soluţia de glicol. Apoi soluţia de glicol este introdusă într-o coloană de distilare, în care are loc o separare adiabatică a apei. Vaporii de apă în amestec cu cei de glicol antrenaţi, rezultaţi din coloana de distrilare adiabatică, sînt răciţi la aproximativ 40 °C, condiţii în care se separă un amestec azeotrop de hidrocarburi — apă. Apa separată din amestecul azeotrop se elimină, în timp ce hidrocarburile sînt reciclate la coloana de distilare izotermă.

Glicolul astfel purificat este supus unei noi stripări cu hidrocarburi, pentru ca ultimele cantităţi de apă existente să se separe, în continuare, sub formă de amestec azeotrop.

Procedeul descris permite utilizarea unor amestecuri de gaze avînd temperaturi de 20—120°C şi presiuni pînă la 150 at. Din instalaţie nu se evacuează gaze care să polueze atmosfera şi nici ape reziduale conţinînd impurităţi.

Investiţiile necesare pentru deshidratarea gazelor prin acest procedeu sînt mai reduse decît cele ale unor instalaţii convenţionale cu capacităţi egale de producţie folosind agenţi de deshidratare solizi.

Procedeul a fost aplicat în mai multe instalaţii pentru deshidratarea gazelor naturale, a bioxidului de carbon ce trebuie transportat pe conducte la distanţe mari şi a gazelor supuse turboexpandării.

* Pentru celelalte procedee vezi Rev. Chim. (Bucureşti), 35, nr. 1 şi 2, 1984, p. 95 şi p. 191.

M.L.

Continuare în nr. 9/1985

INSTITUTUL CENTRAL DE CHIMIE
REVISTA DE CHIMIE

Redacţia: Calea Plevnei 139, Sector VI, 77131 Bucureşti, CP 12-202, telefon 49.22.60, telex 10944 ichim
Administraţia: I.P.A.C.—Bucureşti, str. Bosianu 27—29, sectorul IV; telefon 49 26 20 int. 140 sau 457 sau 49 65 80 int. 148; cont virament 30.14.6.03.01. B.N. R.S.R., filiala sectorului IV. Abonamente şi comenzi de publicitate se primesc pe adresa administraţiei. Citirorii din străinătate se pot abona prin Rompresfilatelia, sectorul export—import presă, P.O. Box 12—201, telex 10376—prsfir, Bucureşti, Calea Griviţei nr. 64—66, România.

Tiparul executat la Întreprinderea Poligrafică „Arta Grafică", Calea Şerban Vodă nr. 133—135. Bucureşti

Index 44304

romanian chemical fertilizers

THE INDUSTRIAL CENTRAL
FOR CHEMICAL FERTILIZERS
CRAIOVA—ROMANIA

Telephone: 1 33 27 Telex: 41239, 41230

PRODUCES AND DELIVERS:

- Granulated chemical fertilizers
  — nitrogenous
  — phosphatic
  — complex
- Liquid chemical fertilizers
- Compressed and liquefied gases (NH_3, CO_2, N_2, O_2, Ar)
- Catalyzers for the ammonia industry, the sulphuric acid industry and petrochemistry
- Acids, bases and inorganic salts
- Pesticides
- Explosives and auxiliaries
- Synthetic resins and polymers
- Qrganic products
- Solvents
- Photosensitive materials

EXPORTERS:

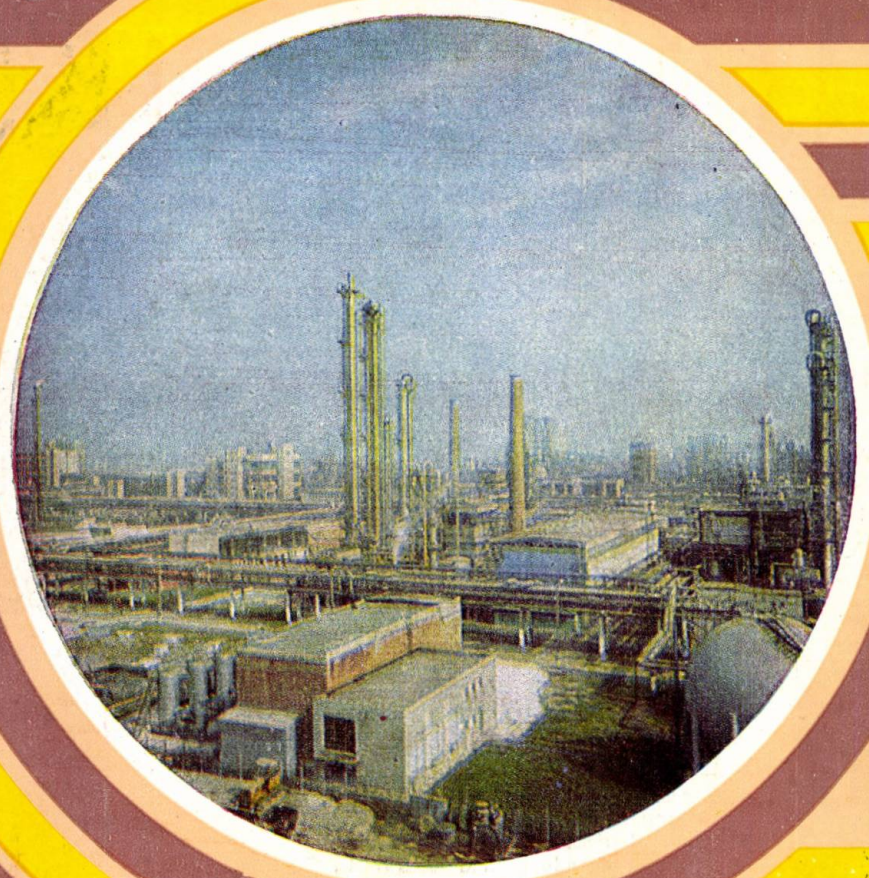
DANUBIANA
Enterprise for Foreign Trade
Bucharest — Romania
202 A, Splaiul Independenței
Telephone: 49 50 60, 49 50 10
Telex: 11489, 10074 DANAZ-R
P.O.B.: 3915
Cables: DANAZ-R

CHIMIMPORTEXPORT
Foreign Trade Company
Bucharest Romania
10, Republicii Blvd.
Telephone: 15 60 51
Telex: 011184, 011697
P.O.B.: 1—74
Cables: CHIMIMPORTEXPORT-Bucharest

CENTRALA INDUSTRIALĂ DE PRODUSE ANORGANICE RÎMNICU VÎLCEA

COMBINATUL CHIMIC RÎMNICU VÎLCEA

Str. Uzinei, nr. 1 • Telefon : 16101—16106 • Telex : 048271 • Rîmnicu Vîlcea



PRODUCE ŞI LIVREAZĂ

POLICLORURĂ DE VINIL-URMĂTOARELE SORTIMENTE: VALOARE K 58 — 70.

OLTVIL
OLTVIL pentru uz alimentar
OLTVIL biomedical
OLTVIL SE pentru uz electrotehnic
Copolimer clorură de vinil-acetat de vinil

SOLVENŢI CLORURAŢI

tetraclorură de carbon
percloretilenă
metilcloroform
clorură de etil
etilenclorhidrină

PRODUSE ANORGANICE

Sodă caustică solidă
Sodă caustică soluţie
Clor lichid
Acid clorhidric de sinteză
Acid clorhidric organic
Hipoclorit de sodiu

INDUSTRIAL CENTRAL FOR RUBBER AND PLASTICS PROCESSING
PRODUCES AND DELIVERS UNDER THE TRADE-MARKS

Danubiana

VICTORIA

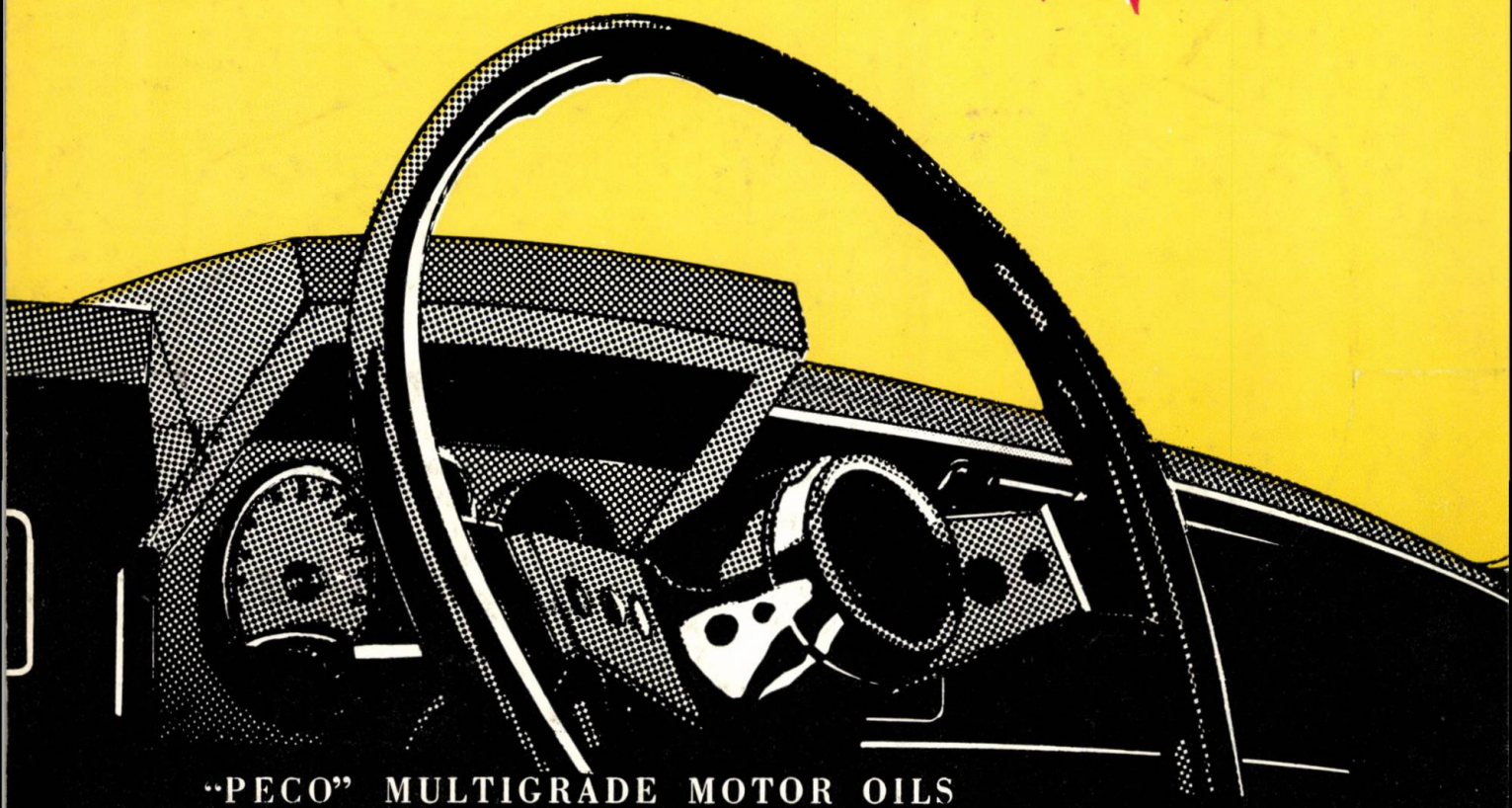
- radial passenger car tyres in textile-textile and textile-metal construction
- diagonal truck tyres
- radial truck tyres in textile-metal and all steel construction
- radial and diagonal tractor tyres
- industrial tyres

Exporter: DANUBIANA ● Enterprise for Foreign Trade ● Bucharest — ROMANIA ● 202 A. Splaiul Independenţei ● Telephone: 49.50.60, 49.50.10; Telex: 11489, 10074; Danaz-R ● P.O.B. 3915 ● Cables: Danaz-R

"PECO" SOLE DISTRIBUTOR OF ROMANIAN PETROLEUM PRODUCTS

COMERCIALIZAREA PECO PROD PETROLIERE

1985 NOV 14



"PECO" MULTIGRADE MOTOR OILS

15W/40 20W/40 20W/50

High performance additive type motor oils having outstanding detergent, anti-oxidant, anti-wear, protective properties and the advantages of wide viscosity characteristics: easier starting and better circulation of the oil from cold.

Meet the requirements of the API Service classification SE and exceed those of SD, SC, SB, CC.

In addition the oils are of MIL-L-46152 performance level.

The "PECO" MULTIGRADE MOTOR OILS are recommended to be used for automotive gasoline and diesel engines in accordance with the manufacturer's indications concerning the additivation grade and service severity.

Exporter:
PETROLEXPORT-IMPORT
Bucharest — Romania

E 1446

R 1985 IAN 6

revista de chimie

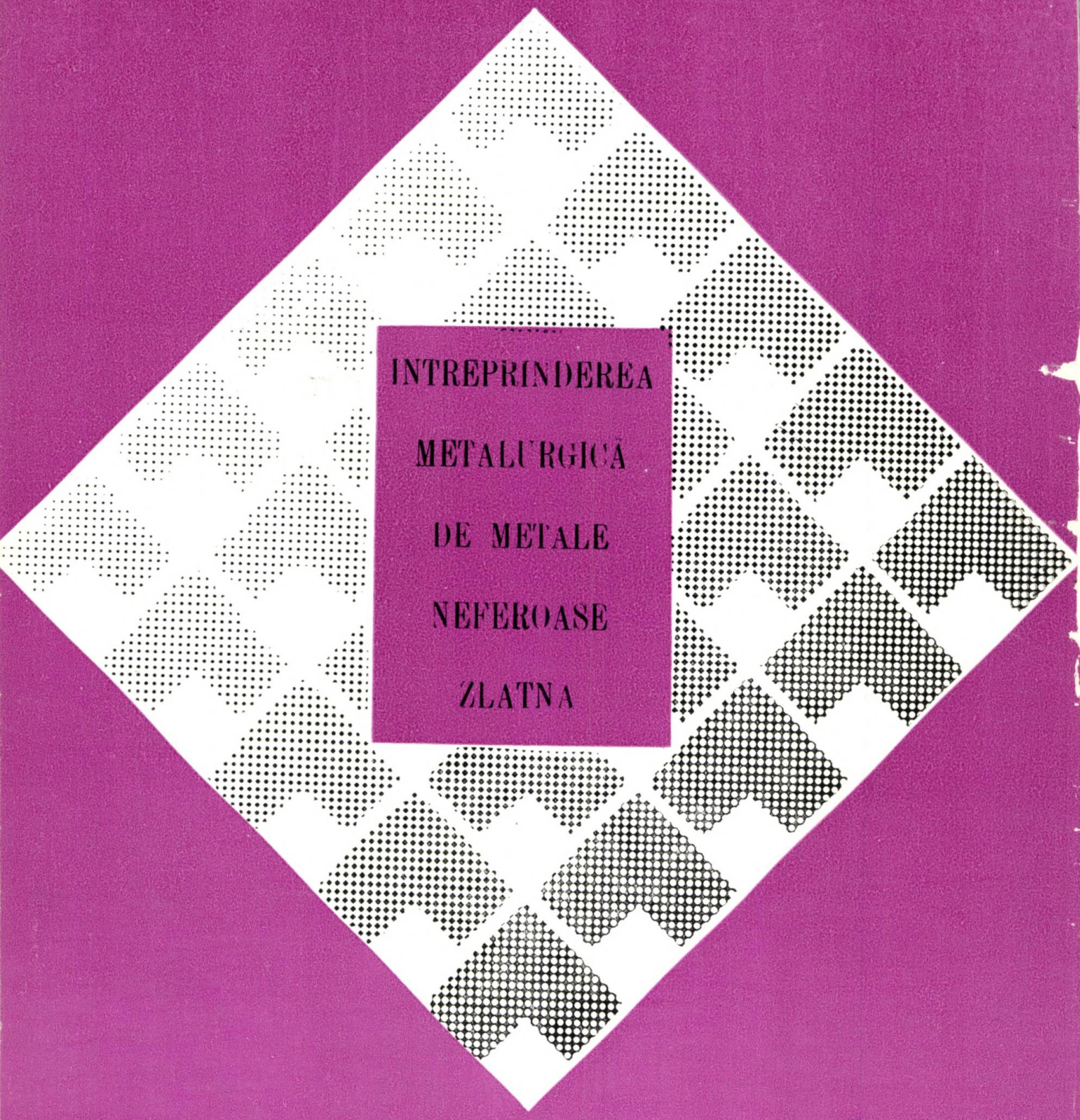
INSTITUTUL CENTRAL DE CHIMIE
București
România

Vegyészet

septembrie 1985
vol. 36 pag. 789—884
Chem. Abs.:
RCBUAU 36 (9) 789—884 (1985)

9

REFERALVA



INTREPRINDEREA METALURGICĂ DE METALE NEFEROASE ZLATNA

PRODUCE ŞI LIVREAZĂ

- pulbere de aluminiu pentru betoane celulare autoclavizate
- acid sulfuric tehnic de contact
- sulfat de cupru tehnic
- sulfat de magneziu farmaceutic
- sulfat de magneziu tehnic
- sulfat de fier (II) tehnic

ORSZÁGOS MŰSZAKI INFORMÁCIÓS KÖZPONTÉS KÖNYVTÁR 1983

revista de chimie

INSTITUTUL CENTRAL DE CHIMIE
București
România

septembrie 1985
vol. 36, pag. 789—884
Chem. Abs.:
RCBUAU 36 (9) 789—884 (1985)

9

COLEGIUL DE REDACȚIE

MARIA IONESCU (președinte); GAVRIL MUSCA (vicepreședinte); SEVER ȘERBAN (vicepreședinte).
FLORIN BADEA; LEONARD BADEA; GHEORGHE BUJGOI; MIHAI ELIAN; EMIL GEORGESCU; MIHAI GEORGESCU; DUMITRU GOIDEA; IONEL HAIDUC; VALERIU JINESCU; DIAMANTA LAUDONIU; CONSTANTIN LUCA; ADRIAN MĂGUREANU; RAUL MIHAIL; BUJOR OLTEANU; NICOLAE POPOVICI; IULIU RUȚĂ; CONSTANTIN SÂRBU; TEODOR ȘUTEU; RODICA VÎLCU; PAUL ZUGRĂVESCU
NELIA MIHĂILĂ (redactor șef); VICTORIA ANTONIU (secretar principal de redacție); CAMELIA STANCIU (redactor)

I. GRIGORIU, A. ȘTEFĂNESCU, A. VELNICERIU și G. MANEA
Tehnologii neconvenționale în prelucrarea țițeiului 793

P. IOAN
Model cinetic pentru reacția de hidrodezalchilare catalitică a alchilaromatelor C_{9+} în prezența toluenului și prelucrarea pe calculator 802

S. OPREA, E. DUMITRIU, V. HULEA, P. ONU, D. GÎNJU și K. YOUSEF
Transformări catalitice ale hidrocarburilor aromatice. Studiul reacției de transalchilare a mesitilenului pe mordeniți 807

M. IOVU, B. AL KAPHAPH și M. IQBAL
N,N'-bis(aminoacetil)-*m*- și *p*-fenilendiamine 811

E. PINCOVSCHI, N. TUÂN, M. BELCU și A. ISOPESCU
Aprecierea domeniului de valabilitate a relațiilor cinetice în cazul procesului de oxidare a bioxidului de sulf. I. Prelucrarea datelor experimentale 818

N. DULĂMIȚĂ
Studiul proprietăților fizico-chimice ale aluminelor promotate cu dioxizi metalici. X. Caracterizarea unor alumine și sisteme $Al_2O_3-CeO_2$ preparate în prezență de etandiol 823

I. RĂDOI, M. BÎRZESCU, F. GOLUMBIOSCHI, A. FERENCZ și M. ȘTEFĂNESCU
Obținerea de anozi cu pelicule electrocatalitic active, din complecși metalici, folosiți în electroliza apei 832

L. ONICIU, M. E. RUS, D. CONSTANTIN, V. VOINA și P. ILEA
Electrozi de cadmiu sinterizați utilizați în acumulatoare alcaline Ni—Cd 836

O. GEORGESCU, Ș. IVĂȘCAN și M. APOSTOLESCU
Influența compoziției oțelurilor asupra rezistenței la coroziune în soluții de acizi dicarboxilici alifatici saturați 839

B. POPESCU, A. SOCOLESCU și I. ILIUȚĂ
Efectul inhibitor de coroziune al unor săruri cuaternare de amoniu de tip fosfați de dibutil 845

M. FĂRCĂȘANU și N. MARAZAN
Metodă și instalație de laborator pentru prepararea deuterurii de litiu 849

L. KÉKEDY și E. M. PICĂ
Stabilirea ordinului global al răspunsului senzorului amperometric pentru oxigen 852

C. LUCA, A. F. DĂNEȚ și C. RADU
Metodă de determinare diferențiată în ape poluate a mercurului din compuși anorganici și organici 856

SCURTE COMUNICĂRI

V. SARCA, A. MAGYARI, A. BUZAȘIU, I. SZEBENI și M. PASCA
Obținerea monocloracetatului de metil 862

E. ȘTEFANCU și D. ȘTEFANCU
Reacțiile ionilor de nichel și cobalt cu acidul 1-(2-hidroxi-3,6-disulfonaftilazo)-1-fenil-2-carboxilic 863

● Brevete 792, 831, 835, 844, ● Documentare 873 ● Noutăți pe meridiane 865 ● Recenzii 801, 817, 822, 855, 861, 864

Coperta: Întreprinderea Chimică—Rîșnov. Vedere parțială

CONTENTS

I. GRIGORIU, A. ŞTEFĂNESCU, A. VELNICERIU, G. MANEA

Nonconventional Technologies in Oil Processing 793

P. IOAN

Kinetic Model for the Reaction of Catalytic Hydrodesalkylation of C_{9+} Alkylaromatics in the Presence of Toluene and Processing on Computer 802

S. OPREA, E. DUMITRIU, V. HULEA, P. ONU, D. GÎNJU, K. YOUSEF

Catalytic Transformations of Aromatics. Study of the Transalkylation of Mezitylene on Mordenites 807

M. IOVU, B. AL KAPHAPH, M. IQBAL

N,N'-bis(aminoacetyl)*m*- and *p*-phenylenediamines 811

E. PINCOVSCHI, N. TUÂN, M. BELCU, A. ISOPESCU

Evaluation of the Validity Domain of Kinetic Relations in the Case of Sulphur Dioxide Oxidation Process. I. Processing of Experimental Data 818

N. DULĂMIŢĂ

Physico-chemical Properties of Alumines Promoted with Metallic Dioxides. X. Characterization of Some Alumines and Al_2O_3-CeO_2 Prepared in the Presence of Ethandiol 823

I. RĂDOI, M. BÎRZESCU, F. GOLUMBIOSCHI, A. FERENCZ, M. ŞTEFĂNESCU

Preparation of Anodes with Electrocatalytically Active Films of Metallic Complexes Used in Water Electrolysis 832

L. ONICIU, M. E. RUS, D. CONSTANTIN, V. VOINA, P. ILEA

Sintered Cadmium Electrodes for Ni-Cd Alkaline Cells 836

O. GEORGESCU, Ş. IVĂŞCAN, M. APOSTOLESCU

Influence of Steels Composition on the Resistance to Corrosion in Solution of Dicarboxylic Aliphatic Saturated Acids 839

B. POPESCU, A. SOCOLESCU, I. ILIUŢĂ

Corrosion Inhibiting Effect of Some Ammonium Quaternary Salts of Dibutyl Phosphates Type 845

M. FĂRCĂŞANU, N. MARAZAN

Method and Lab Plant for the Preparation of Lithium Deuterure 849

L. KÉKEDY, E. M. PICĂ

Estimation of Global Order of the Amperometric Senzor Response for Oxygen 852

C. LUCA, A. F. DĂNEŢ, C. RADU

Method for Differential Determination of Mercury from Organic and Inorganic Compounds in Polluted Waters 856

BRIEF REPORTS

V. SARCA, A. MAGYARI, A. BUZAŞIU, I. SZEBENI, M. PASCA

Manufacturing of Methyl Monochloroacetate 862

E. ŞTEFANCU, D. ŞTEFANCU

Reactions of Nickel and Cobalt Ions with the 1-(2-hydroxy-3,6-disulphonaphtylase)-1-phenyl-2-carboxylic Acid 863

The persons interested in getting in touch with the authors are invited to address to:
Revista de Chimie, R—77131, Bucureşti, Calea Plevnei, nr. 139, C.P. 12—202, România
Cover: Chemical Plant Rîşnov. Partial View

СОДЕРЖАНИЕ

И. ГРИГОРИУ, А. ЩТЕФАНЕСКУ, А. ВЕЛНИЧЕРИУ Г. МАНЕА

Неусловные техналогии в разработке нефти 793

П. ИОАН

Кинетическая модель для реакций каталитического гидродезалкилирования алкилироматических C_{9+} в присутствии толуола и обработка на калкуляторе 802

С. ОПРЯ, Е. ДУМИТРИУ, В. ХУЛЯ, П. ОНУ, Д. ГЫНЖУ, К. ЮСЕФ

Каталитические превращения ароматических углеводородов. Изучение реакции трансалкилирования мезитилена на морденитах 807

М. ИОВУ, Б. АЛ КАФАФ, М. ИОБАЛЬ

N, N'-бис(аминоацетил)*m*- и *n*-фенилендиамина 811

Е. ПИНКОВСКИ, Н. ТУАН, М. БЕЛЬКУ, А. ИСОПЕСКУ

Оценка области применимости кинетических уравнений в случае процесса окисления двуокиси серы. I. Обработка экспериментальных данных 818

Н. ДУЛЭМИЦЭ

Изучение физико-химических свойств глиноземов, промотированных металлическими двуокисями. X. Характеристика некоторых глиноземов и систем Al_2O_3—CeO_2, приготовленных в присутствии этандиола 823

И. РЭДОЙ, М. БЫРЗЕСКУ, Ф. ГОЛУМБИОСКИ, А. ФЕРЕНЦ, М. ШТЕФЭНЕСКУ

Получение анодов с электрокаталитически активными пленками из металлических комплексов, использующихся в электролизе воды 832

Л. ОНИЧУ, М. Е. РУС, Д. КОНСТАНТИН, В. ВОЙНА, П. ИЛЯ

Синтеризованные кадмиевые электроды, применяемые в щелочных аккумуляторах Ni-Cd 836

О. ДЖОРДЖЕСКУ, Ш. ИВЭШКАН, М. АПОСТОЛЕСКУ

Влияние состава сталей на коррозионную стойкость в растворах насыщенных алифатических дикарбосильных кислот 839

Б. ПОПЕСКУ, А. СОКОЛЕСКУ, И. ИЛИУЦЭ

Ингибирующий коррозию эффект четвертичных солей аммония типа дибутилфосфатов 845

М. ФЭРКЭШАНУ, Н. МАРАЗАН

Лабораторный метод и установка получения литий-дейтерида 849

Л. КЕКЕДИ, Е. М. ПИКЭ

Определение общего порядка ответа амперометрического сензора для кислорода 852

К. ЛУКА, А. Ф. ДЭНЕЦ, К. РАДУ

Метод дифференцированного определения в загрязненных водах ртути из ее неорганических и органических соединений 856

КРАТКИЕ СООБЩЕНИЯ

В. САРКА, А. МАГЬАТРУ, А. БУЗАШИУ, И. СЕБЕНИ, М. ПАСКА

Получение метилмонохлорацетата 862

Е. ШТЕФАНКУ, Д. ШТЕФАНКУ

Реакции ионов никеля и кобальта с 1-(2-гидрокси-3,6-дисульфонафтилазы)-1-фенил-2-карбоксильной кислотой 863

Желающие вступить в переписку авторами могут обратиться по следующему адресу:
Revista de Chimie, R—77131, Bucureşti, Calea Plevnei nr. 139, C.P. 21—202, România
Обложка: Нимическое предприятие Рыцнов, Частичный вид

INHALT

I. GRIGORIU, A. ŞTEFĂNESCU, A. VELNICERIU, G. MANEA
Nichtkonventionelle Technologien bei der Erdölverarbeitung 793

P. IOAN
Kinetisches Modell für die katalytischen Hydrodesalkylierungsreaktionen der Alkylaromaten C_{9+} in der Anwesenheit des Toluols und die Datenverarbeitung mit dem Rechner 802

S. OPREA, E. DUMITRIU, V. HULEA, P. ONU, D. GÎNJU, K. YOUSEF
Katalytische Umsetzungen der aromaten Kohlenwasserstoffe. XX. Untersuchung der Transalkylierungsreaktion des Mezitilens auf Mordenit 807

M. IOVU, B. AL KAPHAPH, M. IQBAL
N,N′-Bis(aminoacetyl)-*m*- und -*p*-Phenylendiamine 811

E. PINCOVSCHI, N. TUÂN, M. BELCU, A. ISOPESCU
Bewertung des Gültigkeitsbereichs der kinetischen Reaktionen im Fall des Oxydationsprozesses des Schwefeldioxyds I. Experimentelle Datenverarbeitung 818

N. DULĂMIŢĂ
Untersuchung der physikalisch-chemischen Eigenschaften der mit Metalldioxyden promotierten Tonerden. X. Charakterisierung der in der Anwesenheit des Äthandiols hergestellten Tonerden und Al_2O_3—CeO_2—Systeme 823

I. RĂDOI, M. BÎRZESCU, F. GOLUMBIOSCHI, A. FERENCZ, M. ŞTEFĂNESCU
Herstellung einiger bei der Wasserelektrolyse verwendeten Anoden mit elektrokatalytisch aktiven Filmen aus Metallkomplexen 832

L. ONICIU, M. E. RUS, D. CONSTANTIN, V. VOINA, P. ILEA
Bei den Alkaliakkumulatoren Ni-Cd verwendete sinterisierte Kadmiumelektroden 836

O. GEORGESCU, Ş. IVĂŞCAN, M. APOSTOLESCU
Einfluss der Stahlzusammensetzung auf die Korrosionbeständigkeit in gesättigten aliphatischen Dicarboxylsäure-Lösungen 839

B. POPESCU, A. SOCOLESCU, I. ILIUŢĂ
Korrosionhemmende Wirkung der quaternären Ammoniumsalze von Dibutylphosphat-Typ 845

M. FĂRCĂŞANU, N. MARAZAN
Methode und Laboranlage zur Herstellung des Lithiumdenterids 849

L. KÉKEDY, E. M. PICĂ
Festlegung des globalen Ordens der Antwort des Ampermeterfühlers für Sauerstoff 852

C. LUCA, A. F. DĂNEŢ, C. RADU
Differentierte Methode zur Bestimmung des Quecksilbers in den anorganischen und den organischen Verbindungen aus den Abwässern 856

KURZBERICHTE

V. SARCA, A. MAGYARI, A. BUZAŞIU, I. SZEBENI, M. PASCA
Herstellung des Methylmonochloracetats 862

E. ŞTEFANCU, D. ŞTEFANCU
Reaktionen der Nickel- und Kobaltionen mit der 1-(2-Hydroxy-3,6-disulfonaftilase)-1-phenyl-2-carboxylsäure 863

Zwecks Kontaktaufnahme mit den Verfassern, wenden Sie sich bitte an: Revista de Chimie, R—77131, Bucureşti, Calea Plevnei nr. 139, C.P. 12—202, România
Titelbild: Das Chemische Unternehmen Rîşnov—Teilansicht

SOMMAIRE

I. GRIGORIU, A, ŞTEFĂNESCU, A. VELNICERIU, G. MANEA
Technologies nonconventionnelles dans le traitement du pétrole 793

P. IOAN
Modèle cinétique pour les réactions de hydrodésalkylation catalytique des alkylaromates C_{9+} en présence du toluène et le traitement sur l'ordinateur 802

S. OPREA, E. DUMITRIU, V. HULEA, P. ONU, D. GÎNJU, K. YOUSEF
Transformations catalytiques des hydrocarbures aromatiques. Etude de la réaction de transalkylation du mezithylène sur mordénites 807

M. IOVU, B. AL KAPHAPH, M. IQBAL
N,N′-bis(aminoacétyle)*m*- et *p*-phénylènediamines 811

E. PINCOVSCHI, N. TUÂN, M. BELCU, A. ISOPESCU
Evaluation du domaine de valabilité des relations cinétiques au cas du processus d'oxydation du bioxyde de soufre. I. Traitement des données expérimentales 818

N. DULĂMIŢĂ
Etude des propriétés physico-chimiques des alumines promotées à dioxydes métalliques. X. Caractérisation de quelques alumines et systèmes Al_2O_3—CeO_2 préparés en présence de l'éthandiol 823

I. RĂDOI, M. BÎRZESCU, F. GOLUMBIOSCHI, A. FERENCZ, M. ŞTEFĂNESCU
Obtention d'anodes à pellicules électrocatalytiquement actives des composés métalliques, employés dans l'électrolyse de l'eau 832

L. ONICIU, M. E. RUS, D. CONSTANTIN, V. VOINA, P. ILEA
Electrodes de cadmium synthérisés, utilisés aux acumulateurs alcalins Ni-Cd 836

O. GEORGESCU, Ş. IVĂŞCAN, M. APOSTOLESCU
Influence de la composition des aciers sur la résistance à la corrosion en solutions d'acides dicarboxyliques aliphatiques saturés 839

B. POPESCU, A. SOCOLESCU, I. ILIUŢĂ
Effet inhibiteur de corrosion de quelques sels quaternaires d'ammonium de type phosphates de dibutyl 845

M. FĂRCĂŞANU, N. MARAZAN
Méthode et installation de laboratoire pour la préparation de la denterure de lithium 849

L. KÉKEDY, E. M. PICĂ
Etablissement de l'ordre global de la réponse du sensore ampérométrique pour oxygène 852

C. LUCA, A. F. DĂNEŢ, C. RADU
Méthode de détermination differentielle du mercure dans des eaux polluées des composés inorganiques et organiques 856

BRÈVES COMMUNICATIONS

V. SARCA, A. MAGYARI, A. BUZAŞIU, I. SZEBENI, M. PASCA
Obtention du monochloracétate de méthyle 862

E. ŞTEFANCU, D. ŞTEFANCU
Réactions des ions de nickel et de cobalt à acide 1-(2-hydroxy-3,6-disulfonaphtylazo)-1-phényle-2-carboxylique 863

Les personnes désirant se mettre en contact avec les auteurs sont invitées à s'adresser à:
Revista de Chimie, R—77131, Bucureşti, Calea Plevnei nr. 139, C.P. 12—202, România
Couverture: Entreprise chimique Rîşnov—Vue partielle

brevete

PROCEDEU PENTRU PREPARAREA AZODICARBOXAMIDEI

Brevet R.S.R. nr. 82565

Invenţia se referă la un procedeu pentru prepararea azodicarboxamidei, prin oxidarea hidrazodicarboxamidei.

Prin acest procedeu se aduc în contact reactanţii, la un raport molar hidrazodicarboxamidă: halogenură de metal alcalin: acid sulfuric: apă: hipoclorit de sodiu, cuprins între 1:0,005—0,1:0,15—1:5—15:1—1,5, la temperaturi în masa de reacţie cuprinse între 10 şi 25°C, la presiunea atmosferică.

Aplicarea procedeului conform invenţiei prezintă următoarele avantaje:

— extinde gama iniţiatorilor folosiţi în reacţia de oxidare a hidrazodicarboxamidei;

— permite folosirea unor iniţiatori accesibili pentru reacţia de oxidare;

— se obţin randamente ridicate în azodicarboxamidă.

Dosar nr.: 104858
Data înregistrării: 13.07.1981
Data publicării: 30.09.1983
Int. Cl.[3]: C 07 C 107/00
Titular: Institutul de Cercetări Chimice, Centrul de Chimie Organică — Bucureşti

PROCEDEU DE POLIETOXILARE A ALCOOLILOR

Brevet R.S.R. nr. 83751

Invenţia se referă la un procedeu de polietoxilare a alcoolilor în scopul obţinerii unor substanţe tensioactive.

Prin procedeul descris, ca agent de etoxilare se foloseşte carbonatul de etilenă. Polietoxilarea alcoolului se face în prezenţa unor catalizatori bazici, constituiţi din hidroxizi alcalini, prin încălzirea amestecului reactant la 135—190°C, gradul de etoxilare dorit obţinîndu-se prin utilizarea unei cantităţi proporţionale de carbonat de etilenă.

Aplicarea invenţiei prezintă următoarele avantaje:

— reacţia se desfăşoară într-un reactor fără presiune;

— gradul de etoxilare este foarte uşor de reglat;

— pericolul de foc şi explozie este considerabil diminuat, carbonatul de etilenă fiind greu volatil, în comparaţie cu oxidul de etilenă.

Dosar nr.: 106974
Data înregistrării: 22.03.1982
Data publicării : 30.04. 1984
Int. Cl.[3]: C 07 C 31/18// C 07 C 31/30
Titular: Întreprinderea de Detergenţi — Timişoara

PROCEDEU DE OBŢINERE A CLORURII DE TRIETILBENZILAMONIU

Brevet R.S.R. nr. 84022

Invenţia se referă la un procedeu de obţinere a clorurii de trietilbenzilamoniu, produs cu multiple utilizări în chimia organică şi cea analitică.

Prin acest procedeu, clorura de trietilbenzilamoniu se obţine prin alchilarea trietilaminei cu clorură de benzil, în mediu apos, la o temperatură cuprinsă între 55 şi 90°C, concentraţia de lucru fiind de peste 75%. Produsul se izolează în stare pură prin filtrare dintr-un solvent aromatic, după îndepărtarea apei prin distilare azeotropă.

Aplicarea invenţiei prezintă următoarele avantaje:

— o economicitate mai avansată a procedeului, datorită randamentului practic cantitativ şi productivităţii mari;

— aplicabilitate uşoară a tehnologiei la scară mare.

Dosar nr.: 106441
Data înregistrării: 26.01.1982
Data publicării: 30.07.1984
Int. Cl.[3]: C 07 C 87/10
Titular: Institutul de Cercetări Chimico-Farmaceutice — Bucureşti

PROCEDEU DE OBŢINERE A 4(5)-NITROIMIDAZOLULUI

Brevet R.S.R. nr. 84119

Invenţia se referă la un procedeu de obţinere a 4(5)-nitroimidazolului, produs folosit ca intermediar în sinteze.

Prin procedeul conform invenţiei, 4(5)-nitroimidazolul se obţine prin introducerea treptată a imidazolatului de zinc, la temperatura de 20—30°C, peste un amestec sulfonitric, preparat din acid sulfuric oleum 20%, luat în raport de 4,5 ml/g imidazolat de zinc, şi acid azotic de 98%, luat în raport molar de 1:1 faţă de imidazol, perfectarea reacţiei timp de 3h, la 25—30°C, diluarea masei prin turnarea pe gheaţă şi neutralizarea acidului sulfuric cu amoniac soluţie pînă la $pH = 1,5—2,5$.

Aplicarea invenţiei prezintă următoarele avantaje:

— se evită dificultăţile tehnologice legate de necesitatea obţinerii imidazolului ca intermediar;

— se foloseşte un intermediar, care se obţine în condiţii tehnologice uşor de realizat.

Dosar nr.: 106264
Data înregistrării: 08.01.1982
Data publicării: 30.06.1984
Int. Cl.[3]: C 07 D 233/92
Titular: Întreprinderea de Medicamente — Bucureşti

PROCEDEU PENTRU OBŢINEREA N,N-DIMETILAMIDEI ACIDULUI DIFENILACETIC

Brevet R.S.R. nr. 84564

Invenţia se referă la un procedeu de obţinere a N,N-dimetilamidei acidului difenilacetic prin intermediul clorurii acidului difenilacetic. Prin acest procedeu, N,N-dimetilamida acidului difenilacetic se obţine din acid difenilacetic, prin fosgenare, cu fosgen lichid în solvenţi aromatici inerţi, la presiune atmosferică, timp de 2—5 h şi la o temperatură de 70—150°C. Drept catalizator se foloseşte dimetilformamida în cantitate de 1—10% faţă de acidul difenilacetic introdus. În soluţia de clorură acidă a acidului difenilacetic se adaugă dimetilamină în raport molar de 1:2,01—2,2:1, la temperatura de 10—50°C, sub agitare, timp de 1—4 h, urmată de antrenarea cu vapori a solventului aromatic şi filtrarea dimetilamidei obţinute.

Invenţia prezintă avantajul că oferă condiţii de lucru uşor de realizat, cu micşorarea pericolului de intoxicaţii.

Dosar nr.: 108644
Data înregistrării: 17.09.1982
Data publicării: 30.08.1984
Int. Cl.[3]: C 07 C 53/00// C 07 C 03/10
Titular: Centrul de Cercetări Rîmnicu-Vîlcea

IONEL GRIGORIU
AMELIA ŞTEFĂNESCU
ADRIAN VELNICERIU
GHEORGHE MANEA

Tehnologii neconvenţionale în prelucrarea ţiţeiului

C.Z.: 665.6

Lucrarea reliefează principalele preocupări în domeniul conservării energiei în procesele de prelucrare a petrolului încercîndu-se evidenţierea direcţiilor de acţiune care conturează modernizarea proceselor tehnologice din domeniu. Se fac, de asemenea, unele consideraţii privind pregătirea perioadei postpetroliere, prin conceperea şi realizarea platformelor industriale complex integrate cărora li se prezintă principalele caracteristici.

The paper presents the main preoccupations in the field of energy conservation in the oil processing processes and points out directions of activity which underline the modernization of the technological processes in this field. Considerations are made on the preparation of the post-oil period, by designing and erecting complex integrated industrial platforms, whose main characteristics are also presented.

Работа выявляет главные задачи в области сбережения энергии в процессах переработки нефти. Делается попытка подчеркивать направления действия, предсказывающие модернизацию технологических процессов в данной области. Приводятся, также, некоторые соображения о подготовке посленефтяного периода путем разработки и конструкции комплексно интегрированных промышленных площадок. Перечисляются главные характеристики этих площадок.

Criza petrolieră din anii '70 a provocat perturbări puternice în sistemele economice care nu s-au putut adapta rapid la noile realităţi, rezultatul evident fiind recesiunea accentuată din domeniul industrial.

Forţa creatoare a omului, dezvoltarea continuă a ştiinţei a permis însă perfecţionarea tehnologiilor, a echipamentelor, cu scopul substituirii hidrocarburilor fosile sau economisirii acestora. Reconsiderarea tehnologiilor cunoscute după criteriul consumului energetic şi reînoirea, pe această bază, a infrastructurii industriei chimice, cu rezultate economice pozitive în procesul de producţie (rezultate care fac necompetitive vechile instalaţii şi tehnologii anterioare crizei petroliere) caracterizează industria chimică modernă.

Au apărut astfel tehnologiile neconvenţionale, denumite în acest fel şi după caracterul lor inedit şi care nu reprezintă evoluţia normală în timp a nivelului tehnologiilor, ci introducerea forţată a progresului ştiinţific şi tehnic şi dirijată preponderent către reducerea consumului specific energetic al produselor chimice.

Criteriul consumului energetic nu este singurul care determină caracterul neconvenţional al unei tehnologii, ci la acesta se pot adăuga — uneori ca tandem sinergetic — reducerea poluării mediului (elaborarea tehnologiilor nepoluante sau chiar antipoluante), utilizarea unor forme noi de energie (energie concentrată, de exemplu), unor noi generaţii de catalizatori (enzime, de pildă) etc.

Evident că, în timp, caracterul neconvenţional al unei tehnologii se poate schimba, fie prin „clasicizare" fie, la schimbarea momentului de referinţă, prin perimare [1], alternativa convenţional—neconvenţional făcînd parte din dialectica dezvoltării industriei.

Lucrarea prezentă îşi propune să schiţeze unele din preocupările actuale de conservare a energiei în procesele de prelucrare a petrolului şi să reliefeze principalele evoluţii în domeniu, îndeosebi apariţia şi implementarea tehnologiilor neconvenţionale.

Necesitatea reducerii consumurilor energetice din rafinarea ţiţeiului

În procesul de prelucrare a ţiţeiului se consumă, în scopuri energetice, în medie 10% din cantitatea de ţiţei brut [2]; în totalitatea costurilor de exploatare, energia intervine cu o pondere de peste 50% [3], justificînd considerarea procesului de prelucrare ca energointensiv.

România şi-a dezvoltat capacităţi mari de prelucrare a ţiţeiului, din care o parte se consumă în scopuri energetice. Evident că reducerea consumului energetic în procesul prelucrării ţiţeiului, în afara minimizării consumului propriu de ţiţei al rafinăriilor se impune şi din următoarele motive:

— Mai mult de jumătate din necesarul de ţiţei al rafinăriilor se importă, valoarea importului fiind acoperită prin exportarea unor produse petroliere. Reducerea consumului energetic contribuie la diminuarea efortului valutar al României de achiziţie a materiei prime şi de îmbunătăţire a eficienţei proce-

Dr. ing. IONEL GRIGORIU, Institutul de Inginerie Tehnologică şi Proiectare pentru Industria Chimică—Bucureşti
Ing. AMELIA ŞTEFĂNESCU şi dr. ing. ADRIAN VELNICERIU, ICECHIM — Bucureşti, Centrul de Cercetări pentru Calitate, Standarde, Analize Economice şi Marketing.
Ing. GHEORGHE MANEA, Institutul pentru Economia Industriei.

sului de producție deoarece crește cantitatea produselor finite din aceeași unitate de materie primă.

— Programul de independență energetică a României implică existența unor evoluții continue descendente a consumurilor energetice.

— Practica mondială în domeniul prelucrării țițeiului dovedește că sînt posibile reduceri ale consumului energetic, ca, de exemplu:

— la rafinăriile firmei Exxon, consumul energetic s-a redus cu 5—27% în intervalul 1973—1977 (media fiind de 15%) și s-a preconizat o reducere cu încă 15% pînă în anul 1984 [2];

— Agenția Internațională de Energie prognozează o reducere posibilă a consumului de energie în rafinăriile țărilor OCDE, cu 25% în anul 1985 comparativ cu anul 1976. Țările OCDE au obținut în anul 1980 o reducere cu 18% a consumului de energie din prelucrarea țițeiului comparativ cu aceeași perioadă: 1976 [1].

Față de practica mondială, sarcina expresă din Directivele Congresului al XIII-lea al P.C.R. de a se diminua consumul energetic cu peste 20% pe unitatea de venit național obligă și pe cei ce lucrează în domeniul petrolului să se alinieze la realizările tehnice contemporane.

Specific situației actuale din România este și necesitatea creșterii gradului de valorificare a țițeiului, ponderea produselor albe urmînd să crească la 67—70%* în anul 1990 apropiindu-ne astfel, prin nivelul tehnologiilor, de performanțele mondiale [4].

În mod normal, mărirea gradului de prelucrare a țițeiului necesită și un consum suplimentar de energie făcînd ca sarcina de reducere a consumului energetic să fie și mai imperios necesară. În tabelul 1 sînt prezentate consumurile specifice de energie proprii proceselor de prelucrare, evidențiindu-se proporționalitatea directă între gradul de prelucrare a țițeiului și valoarea consumului specific de energie.

Căi neconvenționale de reducere a consumului energetic al proceselor de prelucrare a țițeiului

Preocupările din industria prelucrării țițeiului din România pentru mărirea eficacității energetice derivă din Programele existente (la nivel național, ale M.I.Ch. sau ale Centralelor Industriale de profil) de înlocuire a combustibililor lichizi și gazoși cu cărbune în CET-urile platformelor industriale, de adîncire a gradului de prelucrare a țițeiului, de perfecționare a tehnologiilor, de recuperare a energiilor reziduale etc.

Față de aceste preocupări dirijate și susținute, autorii prezentei lucrări consideră oportun să reliefeze și alte acțiuni menite să reducă consumul de energie al proceselor de prelucrare a țițeiului.

1. *Substituirea hidrocarburilor din petrol în subsistemul energetic al prelucrării țițeiului*

Asemănînd prelucrarea țițeiului cu un sistem efector al platformei industriale care include un subsistem energetic industrial (fig. 1) se poate arăta că principalele modificări ce afectează consumul energetic se referă la alegerea schemelor energetice, a utilajelor corespunzătoare acestora și la structura combustibililor folosiți. În cele ce urmează, se reliefează preocupările de a substitui hidrocarburile din petrol cu alte tipuri de resurse energetice, urmărindu-se:

— fie înlocuirea parțială a combustibililor convenționali petrolieri (păcura, de exemplu) cu reziduuri combustibile provenite din procesul de prelucrare;

— fie utilizarea altor surse de combustibil decît cele de origină petrolieră (gaze naturale, combustibili sintetici etc.).

Sînt astfel disponibilizate produse petroliere care pot fi valorificate superior chimic (prin petrochimie) sau energetic (produse albe).

În primul caz, gazele din rafinărie pot alimenta o turbină din subsistemul energetic pregătindu-se astfel și calea folosirii ulterioare a combustibililor gazoși proveniți din gazeificarea cărbunilor, din cocsochimie etc. Ca soluție de tranziție poate fi luat în considerare și combustibilulul provenit din gazeificarea reziduurilor din rafinărie sau din gazeificarea cocsului petrolier cînd acesta nu poate fi prelucrat economic în / sau pentru metalurgie (electrozi sau adaos la cocsul metalurgic). Cocsul petrolier poate furniza 15—18%, din energia necesară întregului proces de prelucrare.

Tabelul 1

CONSUMURILE SPECIFICE DE ENERGIE ALE UNOR PROCESE DE PRELUCRARE ȘI GRADUL DE COMPLEXITATE AL ACESTORA [5]

Procesul	Consumul total de energie, MJ/kg țiței	Indice Nelson
Distilare atmosferică și în vid (DAV)	1	1
Reformare catalitică (RC)	4	4
Hidrocracarea distilatelor grele	3,4	5—11

* Inclusiv motorina.

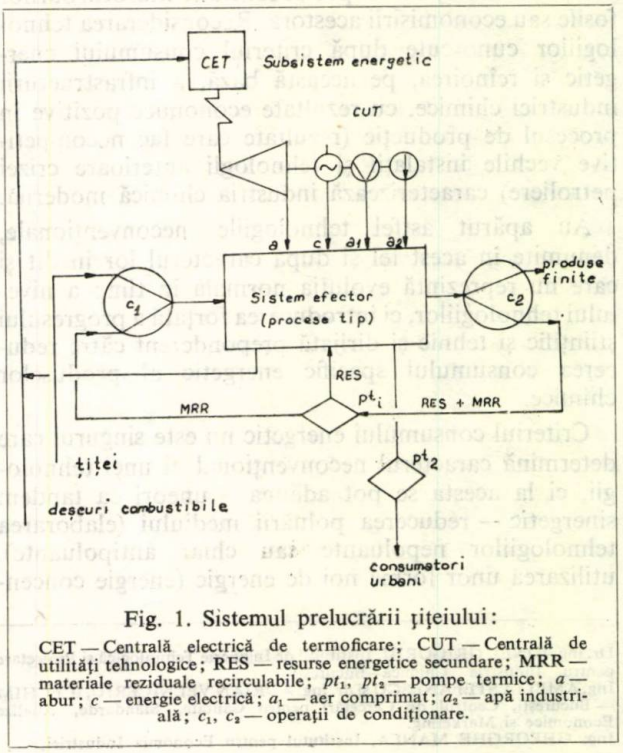


Fig. 1. Sistemul prelucrării țițeiului:
CET — Centrală electrică de termoficare; CUT — Centrală de utilități tehnologice; RES — resurse energetice secundare; MRR — materiale reziduale recirculabile; pt_1, pt_2 — pompe termice; a — abur; c — energie electrică; a_1 — aer comprimat; a_2 — apă industrială; c_1, c_2 — operații de condiționare.

Tabelul 2

REZIDUURI COMBUSTIBILE REZULTATE LA PRELUCRAREA ȚIȚEIULUI (2)

Tipul reziduului	Pondere față de țițeiul brut intrat în rafinărie, %
Cocsul de la cracarea catalitică	1,13—2,07
Fracțiunea C_2	1,13—2,44
Reziduul de bază (slurry) de la cracarea catalitică	2,15
Gaze lichefiate (LPG)	1,88—1,59

Reziduurile din proces care pot fi luate în considerare în balanța combustibililor energetici sînt redate în tabelul 2. Evident că este necesară fie prelucrarea acestora înainte de a fi trimise spre CET (cazul cocsului, de exemplu), fie modificarea echipamentului energetic specific combustibililor întrebuințați.

Înlocuirea completă a combustibililor petrolieri din subsistemul energetic (cu gaze naturale, gaz natural sintetic, energie nucleară etc.) poate majora balanța produselor finite cu produse albe, asigurîndu-se astfel creșterea gradului de valorificare a țițeiului. Numai pe această bază — a substituirii păcurii din CET cu alte surse energetice — gradul de valorificare a țițeiului poate crește de la 34,59 la 42,92% (redat în produse albe), la compoziția tipică a țițeiului pentru Europa Occidentală [2].

2. *Valorificarea căldurii reziduale din sistemul efector*

Bilanțul energetic al unei rafinării (fig. 2) scoate în evidență ponderea mare a pierderilor energetice din sistemul efector față de totalul energiei consumate în proces. După G. C. Suciu [5] energia teoretică necesară la separarea țițeiului în fracțiuni (benzină, petrol etc.) reprezintă mai puțin de 1% din energia totală efectiv consumată în proces. Diferența de peste 99% o formează pierderile termodinamice datorate ireversibilității energetice a procesului și pierderile tehnologice rezultate din nerentabilitatea recuperării energiei termice disponibile la temperaturi relativ apropiate de temperatura aerului.

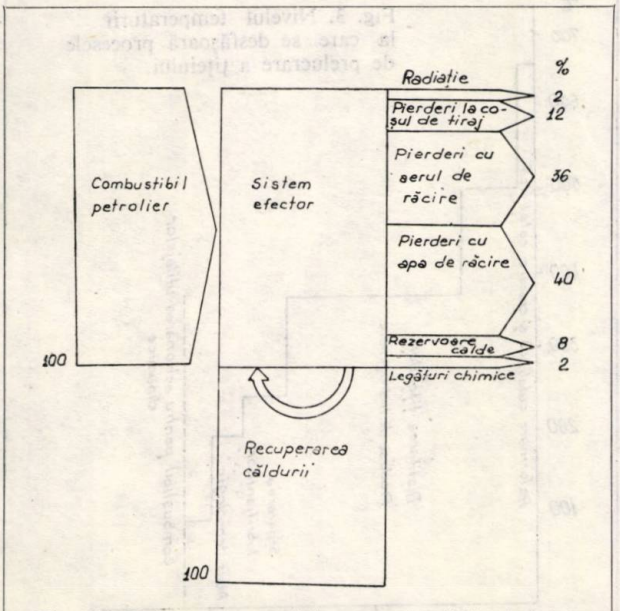


Fig. 2. Balanța energetică a prelucrării țițeiului.

O distribuție aproximativă a pierderilor de energie într-o rafinărie de țiței se prezintă în tabelul 3, pierderile specifice tehnologiilor ce formează procesul efector au niveluri diferite și structuri diferite (tabelul 4). În acest ultim caz, consumul specific de energie este de 850—1000 kJ/kg de materie primă, din acesta 90—95% revine combustibilului ars în cuptor, diferența fiind formată îndeosebi din energia electrică utilizată pentru antrenarea motoarelor utilajelor dinamice.

De evidențiat faptul că deșeurile energetice se găsesc la un nivel scăzut de temperatură (40—180°C, după cum se observă în tabelele 3 și 4), făcînd astfel dificilă recuperarea căldurii reziduale. Principala cale de reducere a consumului energetic o formează, însă, recuperarea acestor energii reziduale pentru care s-au dezvoltat tehnici și s-au găsit domenii de utilizare.

Tabelul 3

PIERDERI DE ENERGIE ÎN PROCESUL DE PRELUCRARE A ȚIȚEIULUI [5]

Agentul termic	Pierderi, %	Nivelul termic al agentului, °C
Gaze de coș	12	180
Aer de răcire	40	60
Apă de răcire	30	40
Produse petroliere	15	40
Energie legată chimic	3	—

Tabelul 4

PIERDERI DE ENERGIE ÎNTR-O INSTALAȚIE DAV [5]

Agentul termic	Pierderi, %	Nivelul termic al agentului, °C
Gaze de coș	12	180
Apă de răcire	16	40
Aer de răcire	47	50
Produse petroliere	15	70
Condensat	2	70
Alte pierderi	8	peste 40
Total	100	

Astfel:

— Se utilizează deșeurile termice la alimentarea cu energie termică a localităților urbane vicinale platformelor industriale.

O rafinărie evacuează orar 300 Gcal prin intermediul apei de răcire; un singur turn de răcire, cu capacitatea de 10 000 m³/h cedează atmosferei circa 10 Gcal/h, energie ce ar putea fi recuperată — prin intermediul unei pompe termice, de exemplu, și transportată către consumatorii urbani. Se apreciază că aproximativ 30% din energia consumată în rafinărie ar putea fi recuperată pe această cale [2, 6].

Distanțele de transport pentru agenții de termoficare sînt, în general, cuprinse între 5 și 15 km; se preconizează mărirea acestor distanțe pînă la 40—50 km [7], lărgindu-se aria de termoficare urbană a platformelor industriale.

— Căldura reziduală mai poate fi folosită în procese industriale de uscare, proprii unor instalaţii amplasate în apropierea rafinăriilor, ca:

— instalaţii pentru uscarea lemnului şi a cherestelei (consum unitar 60 kWh/m³) [7];

— uscarea produselor ceramice (cărămizi, olane);

— uscarea cerealelor;

— pasteurizarea sucurilor de fructe etc.

— O direcţie nouă şi promiţătoare de utilizare a resurselor energetice cu temperaturi scăzute se profilează a fi agricultura, unde încălzirea serelor şi solariilor poate valorifica apa caldă rezultată direct din instalaţiile industriale sau de la pompele termice.

La încălzirea serelor şi solariilor apa caldă poate fi folosită prin aplicarea unuia din procedeele următoare:

—strat de apă compact pe acoperişul serei;

— scurgerea apei de pe acoperiş pe pereţii laterali;

— transferarea căldurii apei reziduale către aerul ce se introduce în seră;

— apă caldă circulată prin conducte de polietilenă îngropate în sol;

— saltele cu apă caldă confecţionate din polietilenă.

Apa caldă poate fi dirijată şi spre bazine piscicole: la un debit de 4000 m³/h apă de răcire a efluenţilor din rafinărie se asigură o producţie de peşte de 300—500 t/an, la o suprafaţă a eleşteului de 1 ha [8].

— Procesele de biosinteză — dirijate pe seama aportului termic al apelor calde din rafinărie — favorizează producerea biomasei cu utilizări în zootehnie sau ca materie primă pentru industria chimică (la producerea alcoolului etilic, de pildă). Biomasa se profilează ca un debuşeu de mare perspectivă pentru apele poluate termic din rafinării, cu atît mai mult cu cît poluarea termică este comună şi altor platforme industriale. În România, la nivelul întregii ţări, anual se deversează în efluenţii naturali 5,5 mrd. m³ apă caldă [9].

Pentru a încuraja proiectele de termoficare urbană — pe seama căldurii reziduale din industrie — Agenţia Internaţională de Energie [1] informează despre progresele existente în domeniu; în Suedia se valorifică apele reziduale cu temperatura de 20—30°C prin intermediul pompelor termice, care le face apte de a fi folosite la încălzirea urbană; în R. F. Germania pompe termice cu compresie şi absorbţie valorifică aceeaşi categorie de ape.

Concomitent cu aceste încercări se reduce şi temperatura purtătorilor de căldură din reţeaua urbană de termoficare, prin utilizarea materialelor plastice la transmisia căldurii în locuinţe, în locul caloriferelor confecţionate din fontă şi oţel.

Prin înglobarea caloriferelor din materiale plastice în pardoseala sau pereţii încăperilor, suprafaţa de schimb de căldură poate creşte mult permiţînd reducerea temperaturii minime a agentului termic la 40°C, în loc de 70°C, cît este temperatura de funcţionare a caloriferelor metalice.

— Recuperarea căldurii gazelor îndepărtate în atmosferă sau la faclă — sau spre alte instalaţii de prelucrare ulterioară — poate aduce în bilanţul energetic al rafinăriei economii de 5—10% la consumul energetic specific fazei respective [2]. Căldura gazelor de coş (tabelele 3 şi 4), prin care se pierde circa 12% din energia totală consumată în rafinărie poate fi recuperată, chiar prin preîncălzirea aerului de combustie şi ridicarea randamentului cuptoarelor la peste 90%.

Temperatura minimă la care gazele de coş pot fi evacuate în atmosferă este cuprinsă între 175—200°C. La temperaturi mai joase se condensează vaporii de apă care, în prezenţa SO_2 rezultat din combustie corodează instalaţia. Dacă aceasta este realizată din materiale anticorozive, temperatura poate fi redusă la circa 104°C, cu creşterea corespunzătoare a randamentului termic al cuptorului.

Pentru recuperarea căldurii gazelor reziduale, eficiente s-au dovedit tuburile termice [6]; acestea prezintă siguranţă în exploatare, nu necesită piese în mişcare şi nici consum suplimentar de energie.

— Hidrocarburile — ca produse reziduale din procesele tehnologice ale rafinăriilor sau ca pierderi tehnologice — pot fi recuperate şi reintroduse, fie în fluxul tehnologic ca materie primă, fie în subsistemul energetic drept combustibil.

Se practică, în acest sens, scheme tip, uşor de realizat industrial şi cu investiţii reduse pentru recuperarea pierderilor tehnologice de hidrocarburi şi dirijarea lor către instalaţiile tehnologice [10]. Pe această bază se construiesc rafinării fără faclă, caz în care gazele reziduale se colectează şi apoi se distribuie spre consumatori [11].

— Recuperarea căldurii latente a produselor de distilare vizează aproximativ 40% din totalul căldurii consumate în rafinărie (fig. 3). În locul răcirii cu aer sau cu apă a hidrocarburilor de la partea superioară a coloanelor de distilare-fracţionare şi, deci, pierderea căldurii latente a hidrocarburilor din proces, au fost dezvoltate următoarele soluţii tehnice de recuperare parţială a căldurii:

— pentru fluidele cu temperaturi ridicate de fierbere, condensarea acestora se face în 2 trepte: în treapta I cu apă şi transformarea acesteia în abur cu utilizări tehnologice şi în treapta a II-a cu aer, apă de răcire sau cu sisteme de recuperare a căldurii;

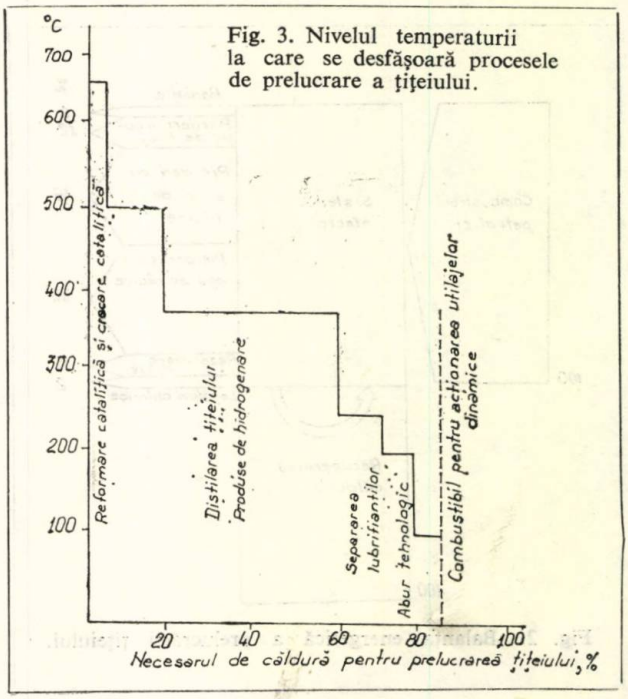


Fig. 3. Nivelul temperaturii la care se desfăşoară procesele de prelucrare a ţiţeiului.

— pentru fluidele cu temperaturi de fierbere cuprinse între 100—600°C (ponderea acestora în balanța energetică a unei rafinării este orientativ prezentată în figura 3); pot fi folosite instalații de recuperare termică pe baza ciclurilor organice Rankine. Simplitatea tehnică și randamentul mare fac ca principiul ciclurilor organice Rankine să fie potrivit pentru aplicare în prelucrarea țițeiului, fiind realizate instalații cu capacități unitare de la cîțiva kW pînă la 12 MW; turbina din aceste instalații are în general un singur etaj cu contrapresiune și o viteză de rotație modestă [12]. Costul unei instalații care funcționează pe baza ciclurilor organice Rankine variază de la 2 100 dolari/kW, la capacitatea de 3 MW, la 1300 dolari/kW, la capacitatea de 12 MW;

— pentru fluidele cu interval larg de fierbere, ce pot cuprinde aproape toată plaja histogramei din figura 3 sînt preferate pompele de căldură. Acestea pot fi concepute cu agent termic propriu sau pot utiliza, ca agent termic, fluidul distilat, ca în schemele din figura 4 [13], unde *A* reprezintă lichidul de alimentare a coloanei de distilare, *D* este produsul distilat, iar *P* — produsul sau reziduul din blaz.

Pompa de căldură cu agent termic propriu utilizează, în majoritatea cazurilor, agenți din familia freonilor. Vaporizatorul pompei de căldură extrage din condensatorul *k* al instalației de distilare o cantitate de căldură pe care condensatorul *f* al pompei de căldură o reintroduce în refierbătorul instalației de distilare [14].

La căldura extrasă din condensator se adaugă energia de comprimare (de la condensatorul *w*) a vaporilor din sistemul pompei de căldură *p* (ventilul de laminare VL întregește schema tehnologică).

Pompa de căldură cuplată ca în figura 4 a recuperează căldura latentă de vaporizare (L_v) a vaporilor de la capul coloanei de distilare — fracționare *c* pe care o utilizează, la un nivel mai ridicat, în refierbătorul *f* al coloanei sau, ca în figura 4 b, o transferă în exterior, la alți consumatori.

Schemele din figura 4 a și 4 b permit recuperarea a circa 25% din totalul consumului energetic al unei rafinării de țiței [15].

Cazuri particulare de introducere a pompelor de căldură în schema tehnologică a instalațiilor de distilare—fracționare sînt prezentate în variantele 4 c și 4 d, unde vaporii din coloana de distilare sînt comprimați și apoi condensați în refierbătorul coloanei, căldura lor fiind reintrodusă în proces, la un nivel mai ridicat de temperatură — ca în varianta 4 c. În schema din figura 4 d este eliminat refierbătorul instalației de distilare.

Ca eficiență energetică, schema din figura 4 c asigură o economie de energie de 50—80% din cantitatea de căldură necesară procesului de distilare.

Pentru recuperarea surselor energetice reziduale, cu potențial termic redus (30—60°C), pompa termică se amplasează ca în figura 4 e, într-un proces de distilare [7].

3. *Reducerea, în valoare absolută, a consumurilor energetice*

Reducerea, în valoare absolută, a consumurilor energetice implică modificări ale tehnologiei sau îmbunătățiri ale controlului proceselor. Cîteva dintre aceste posibilități sînt redate în continuare.

Controlul și optimizarea parametrilor de proces, prin utilizarea echipamentelor moderne de optimizare a parametrilor de proces și a calculatoarelor electronice, au efecte economice pozitive concretizate prin creșterea cu 3% a eficienței procesului de rafinare [2].

Localizarea efectelor favorabile reducerii consumurilor energetice a dovedit că, în Japonia, de exemplu, reglajul combustiei a contribuit cu 31,3% din

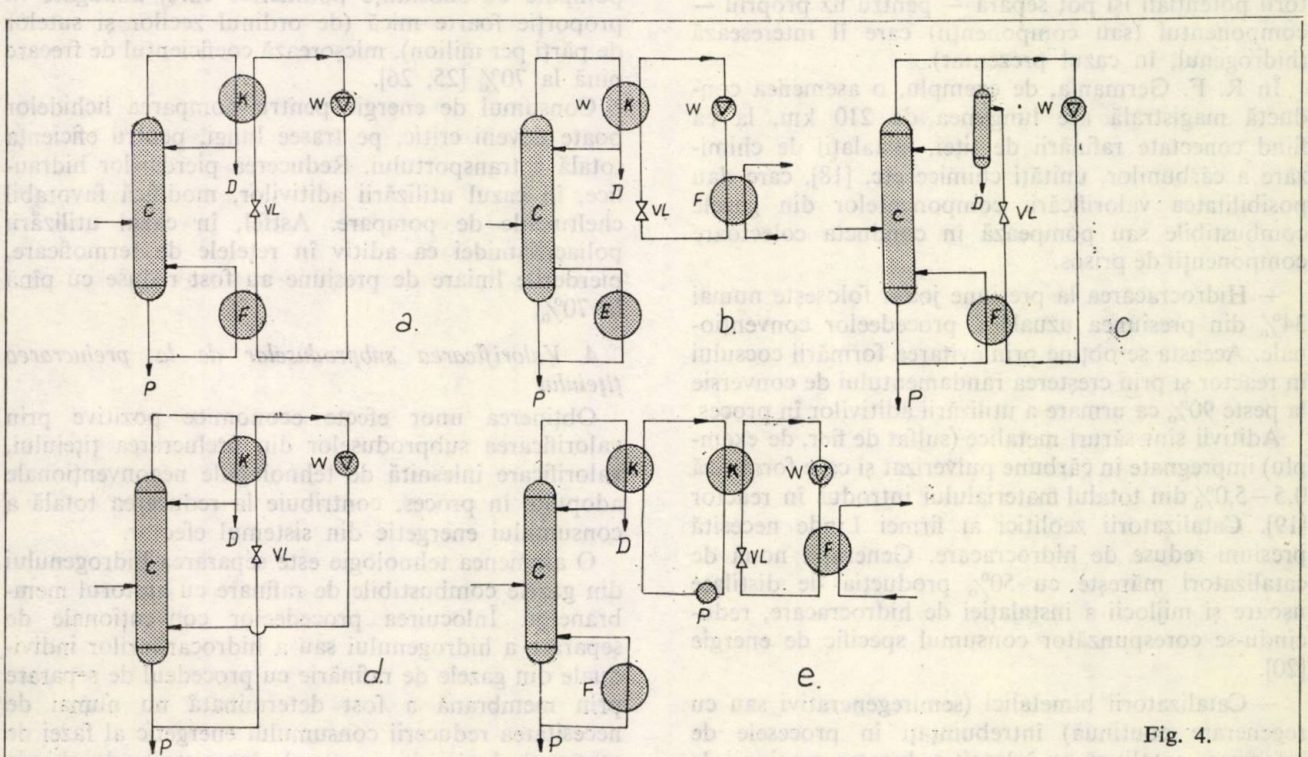


Fig. 4.

totalul energiei economisite, iar optimizarea procesului tehnologic cu 17,5%.

Echipamentele de automatizare sînt amplasate în fazele cu consum maxim de energie, cunoscîndu-se că în proces, combustibilii reprezintă 50—60% din consumul total, pentru producerea aburului consumîndu-se aprox. 28% şi pentru generarea electricităţii (în CET) circa 12% din combustibilul aferent rafinării.

În literatura de specialitate se prezintă sistemul computerizat de control tip OPTROL (al firmei Phillips Petroleum Co.) care economiseşte, la o instalaţie de cracare catalitică la care este montat, 25 m^3/zi ţiţei, iar la o instalaţie de distilare atmosferică [16], 30 m^3/zi ţiţei.

Este dificil să se dea exemple pentru modificările proceselor tehnologice prin prelucrarea ţiţeiului, deoarece fiecare rafinărie şi-a revizuit schema tehnologică, prin conceptul conservării energiei. S-au obţinut totuşi o multitudine de informaţii care pot contura preocupările actuale în domeniu. Dintre acestea pot fi redate cîteva, şi anume:

— Folosirea sitelor moleculare la separarea hidrogenului din efluenţii gazoşi proprii rafinăriei sau achiziţionaţi, în locul instalaţiilor de separare criogenică puternic energointensive. Procedeele dezvoltate pe această bază (Procedeul Topsoe cu temperatura de lucru de 460—850°C şi presiunea de 21—42 daN/cm^2; procedeul Linde cu temperatura de 850°C şi presiunea de lucru de 15—20 daN/cm^2 etc.) au un consum energetic mai redus şi asigură o puritate a hidrogenului de 99,9—99,994% (în volume).

Gama materiilor prime din care se separă hidrogenul poate fi foarte variată [17] permiţînd concepera şi realizarea conductelor magistrale de gaze combustibile provenite din surse diverse (carbochimie, rafinării, petrochimie, electroliza clorurii de sodiu, fabricarea acetilenei etc.), din care, consumatorii potenţiali îşi pot separa — pentru uz propriu — componentul (sau componenţii) care îl interesează (hidrogenul, în cazul prezentat).

În R. F. Germania, de exemplu, o asemenea conductă magistrală are lungimea de 210 km, la ea fiind conectate rafinării de ţiţei, instalaţii de chimizare a cărbunilor, unităţi chimice etc. [18], care dau posibilitatea valorificării componentelor din gazele combustibile sau pompează în conducta colectoare componenţii de prisos.

— Hidrocracarea la presiune joasă foloseşte numai 34% din presiunea uzuală a procedeelor convenţionale. Aceasta se obţine prin evitarea formării cocsului în reactor şi prin creşterea randamentului de conversie la peste 90% ca urmare a utilizării aditivilor în proces.

Aditivii sînt săruri metalice (sulfat de fier, de exemplu) impregnate în cărbune pulverizat şi care formează 0,5—5,0% din totalul materialului introdus în reactor [19]. Catalizatorii zeolitici ai firmei Linde necesită presiuni reduse de hidrocracare. Generaţia nouă de catalizatori măreşte cu 50% producţia de distilate uşoare şi mijlocii a instalaţiei de hidrocracare, reducîndu-se corespunzător consumul specific de energie [20].

— Catalizatorii bimetalici (semiregenerativi sau cu regenerare continuă) întrebuinţaţi în procesele de reformare catalitică au înlesnit reducerea presiunii de lucru de la 35 daN/cm^2 la mai puţin de 10 daN/cm^2, diminuîndu-se evident şi consumul de energie. Concomitent creşte cifra octanică a benzinei cu 2—3 unităţi şi se reduce raportul molar H_2/hidrocarbură. Temperatura de reacţie poate scădea cu 13°C, iar randamentul de reacţie creşte cu 12,4% [21, 22].

Catalizatorii suprareactivi folosiţi în procesele de hidrofinare reduc temperatura de reacţie cu 85°C în cazul fracţiei naphta şi cu 55°C în cazul hidrofinării petrolului lampant [2].

— Înlocuirea furfurolului la extracţia uleiurilor lubrifiante cu N-metil-2-pirolidonă a dus la reducerea raportului solvent / ulei şi astfel şi la reducerea consumului energetic; calitatea uleiului şi randamentele procesului rămîn neschimbate sau se îmbunătăţesc în cazul folosirii noului solvent [23].

— Optimizarea bilanţului energetic al proceselor unitare sau al instalaţiilor tehnologice; prin evitarea depozitării intermediare a fluxurilor de materiale se economiseşte energia pentru pompare şi se reduc pierderile de căldură. De exemplu, prin conectarea fluxului benzinei de la instalaţia de R.C. (capacitate de 300 000 t/an) cu o instalaţie de extracţie a hidrocarburilor aromatice, fără depozitare intermediară a fluidului, se economisesc 6 700 MJ/h [2].

Minimizarea consumului energetic al instalaţiilor de distilare, nu numai prin intermediul echipamentelor de automatizare, dar şi prin raţionalizarea temperaturii fluidelor (prin recurgerea la tehnica fluxurilor încrucişate între coloanele de predistilare şi de distilare a ţiţeiului, de pildă) poate duce la economii de 1,25—2,50 MJ/t ţiţei brut în faza de DA sau DAV [24].

— Se poate reduce consumul de energie corespunzător transportului hidraulic al lichidelor din circuitul unei rafinării (apa din sistemul de răcire, produse petroliere din conductele magistrale etc). Această reducere se realizează prin aditivarea lichidelor pompate cu substanţe polimerice care, adăugate în proporţie foarte mică (de ordinul zecilor şi sutelor de părţi per milion), micşorează coeficientul de frecare pînă la 70% [25, 26].

Consumul de energie pentru pomparea lichidelor poate deveni critic, pe trasee lungi, pentru eficienţa totală a transportului. Reducerea pierderilor hidraulice, în cazul utilizării aditivilor, modifică favorabil cheltuielile de pompare. Astfel, în cazul utilizării poliacrilamidei ca aditiv în reţelele de termoficare, pierderile liniare de presiune au fost reduse cu pînă la 70%.

4. *Valorificarea subproduselor de la prelucrarea ţiţeiului*

Obţinerea unor efecte economice pozitive prin valorificarea subproduselor din prelucrarea ţiţeiului, valorificare înlesnită de tehnologiile neconvenţionale adoptate în proces, contribuie la reducerea totală a consumului energetic din sistemul efector.

O asemenea tehnologie este separarea hidrogenului din gazele combustibile de rafinare cu ajutorul membranelor. Înlocuirea procedeelor convenţionale de separare a hidrogenului sau a hidrocarburilor individuale din gazele de rafinărie cu procedeul de separare prin membrană a fost determinată nu numai de necesitatea reducerii consumului energetic al fazei de separare, dar şi de progresele înregistrate de chimia

polimerilor şi de realizarea echipamentelor proprii procesului [27].

Cu membrane confecţionate din acetat de celuloză (temperatura de lucru fiind limitată la 40°C) sau din polisulfone (temperatura limită fiind de 90°C) s-a separat hidrogenul din gazele reziduale de la instalaţiile de reformare catalitică cu un randament de 93%, obţinîndu-se hidrogen cu puritatea de 94%.

Metoda s-a dovedit viabilă şi pentru recuperarea H_2 din gazele reziduale de la procesele de hidrogenare din rafinărie.

Comparativ cu metoda de recuperare a H_2 din gazele reziduale din rafinărie prin adsorbţie cu presiune oscilantă, tehnica separării prin membrane evidenţiază că [28]:

— la capacităţi de producţie egale, costul instalaţie de separare cu ajutorul membranelor este cu circa 40% mai mic decît cel al instalaţiei de separare prin adsorbţie sub presiune oscilantă;

— costul hidrogenului recuperat este cu aproximativ 17% mai mic şi are puritatea de 93% [28].

Sînt previzibile perfecţionări ulterioare ale tehnicii separării prin membrane prin folosirea de noi polimeri depuşi pe suport de fibre de sticlă tubulare, prin polimerizare in situ sau depunere cu ajutorul plasmei, prin realizarea membranelor de tip asimetric etc. Perfecţionările acestea vizează creşterea selectivităţii membranelor existente pînă la 100 de ori, depăşind astfel performanţele tehnicii criogenice de separare, tehnică considerată convenţională.

Piaţa membranelor pentru separare se preconizează a se tripla între anii 1982 (cînd a atins 2,4 mrd. dolari) şi 1989 [29].

Cocsul de petrol de calitate inferioară poate fi folosit în scopuri energetice sau poate fi gazeificat la gaz de sinteză şi chimizat în continuare la produse specifice sintezei organice.

Un procedeu mai nou [30] propune gazeificarea cocsului la temperatura de 982°C şi presiunea de 10—30 daN/cm^2, procesul fiind condus în prezenţa unei topituri de carbonat de sodiu care reţine sulful şi vanadiul din cocs, făcînd posibilă separarea ulterioară şi valorificarea acestor două materiale. Compoziţia gazului rezultat este redată în tabelul 5; capacităţile unitare ale instalaţiei de valorificare a cocsului sînt de 5 şi $10 \cdot 10^6$ kcal/zi corespunzînd la un consum zilnic de 800 şi 1 500 t cocs.

Cele două instalaţii costă (în dolari S.U.A. 1981) 77,3 şi 117,2 mil. dolari; gazul rezultat revine la un cost variind între 7,16 şi 22,68 dolari/10^6 kcal, în funcţie de compoziţia cocsului şi de mărimea capacităţii unitare de fabricaţie.

Păcura, cu preţ de comercializare sub cel al ţiţeiului, se reduce ca pondere, în totalul produselor finite rafinate, prin existenţa proceselor de hidrocracare incluse în schema generală a prelucrării ţiţeiului din rafinărie. Un procedeu interesant de prelucrare a păcurii constă în hidrogenarea în două trepte a unui amestec de păcură şi huilă [31] care creşte cu 40% cantitatea de combustibili finali obţinuţi (benzină şi combustibili Diesel) faţă de hidrocracarea numai a păcurii.

5. *Platforme industriale integrate*

Subsistemul energetic al rafinăriei de ţiţei prezintă flexibilitatea necesară de a aceepta diferite surse de combustibili ca gaze naturale sau sintetice, hidrocarburi lichide, cărbune etc., făcînd posibilă integrarea cu alte fabricaţii industriale şi anume cu platformele cocsochimice, cu instalaţiile de gazeificare a cărbunelui etc.

Tabelul 5

COMPOZIŢIA GAZELOR OBŢINUTE PRIN OXIDAREA COCSULUI PETROLIER [30]

Componentul	Compoziţia în cazul oxidării, %	
	cu aer	cu oxigen
Dioxid de carbon	1,1	8,6
Monoxid de carbon	30,5	53,6
Hidrogen	7,9	37,2
Azot	60,5	0,6
Metan	urme	urme

Vectorii energetici necesari proceselor efectorii pot fi generaţi şi de centralele atomoelectrice care, în perspectivă, pot şi trebuie să substituie resursele energetice fosile folosite în CET-ul rafinăriei de ţiţei.

Dintre procesele de rafinare rezultă şi fracţiuni petroliere destinate chimizării (aprox. 10% din cantitatea de petrol brut introdusă în rafinărie) şi care pot fi prelucrate, în continuare, în instalaţiile chimice integrate: similar organizării platformelor petrochimice existente la C. P. Brazi, C. P. Piteşti, C. P. Teleajen, C. P. Midia.

Valorificarea subproduselor propriei rafinării sau a celor provenite din alte industrii pot fi obiective ale integrării fabricaţiilor aşa cum rezultă din schema din figura 5.

Integrarea rafinăriilor de ţiţei cu alte fabricaţii prezintă următoarele avantaje:

— subprodusele combustibile pot fi valorificate optim în scop energetic sau prin chimizare;

— fluxurile de energie reziduală pot fi minimizate în cadrul bilanţului general energetic al platformei;

— distanţele de transport pentru fluxurile de materiale şi transportul vectorilor energetici se reduc;

— investiţiile necesare asigurării utilităţilor şi tratării efluenţilor poluaţi pot fi realizate la valori mai reduse;

— este posibilă adaptarea maximă a subsistemului energetic la conjuncturi diferite de disponibilitate şi preţ al resurselor energetice.

Gama relativ largă a resurselor energetice ce alimentează subsistemul energetic al rafinăriei facilitează concretizarea politicilor de substituire a resurselor deficitare (hidrocarburile lichide, de exemplu) cu resurse disponibile (din cărbune, energie nucleară etc.) conturînd astfel platformele integrate, independente energetic.

Integrarea complexă (schema din figura 5), în care unităţile de carbochimie încep să aibă o pondere mare în ansamblul integrat, prefigurează viitoarele platforme industriale postpetroliere, cînd ţiţeiul va fi substituit parţial cu cărbune, carbochimia preluînd rolul de furnizor de combustibil sintetic (gazos şi lichid), de materii prime pentru industria petrochimică şi de sinteză organică şi de asigurare a gazului reducător necesar în industria siderurgică (la reducerea directă a minereului de fier [32]).

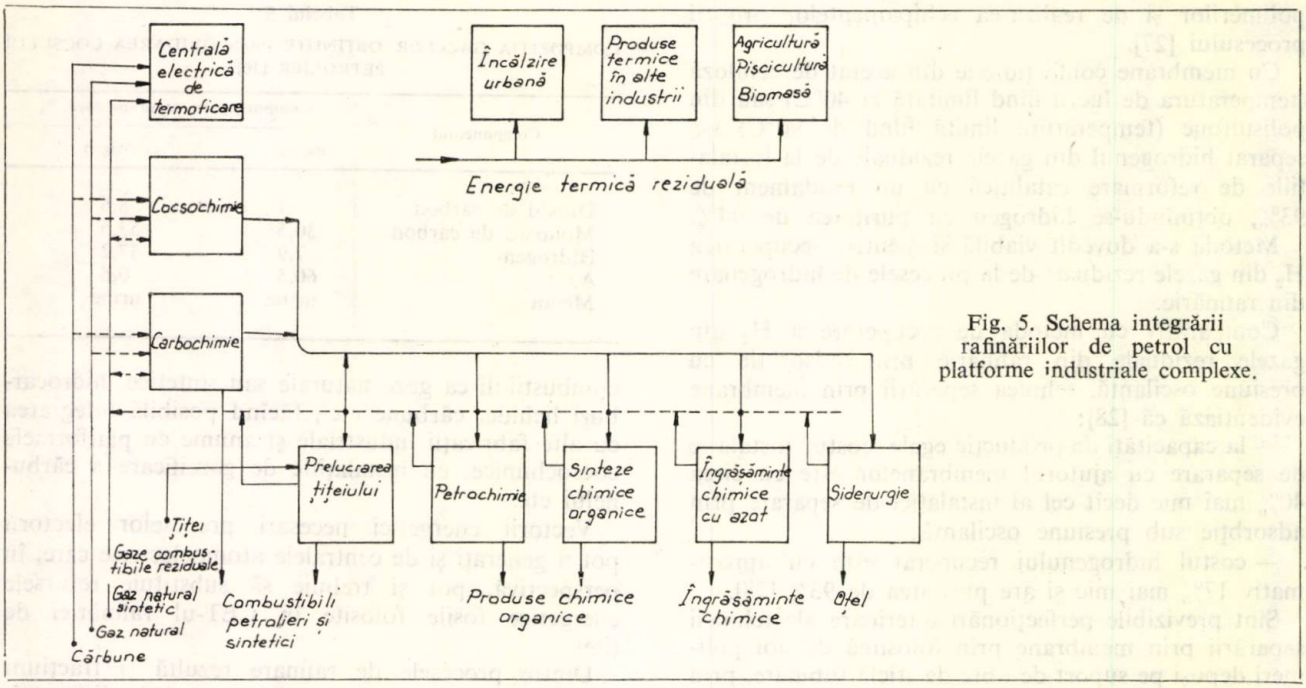


Fig. 5. Schema integrării rafinăriilor de petrol cu platforme industriale complexe.

Ca situație de tranziție, rafinăriile de țiței vor fi furnizoare îndeosebi de materii prime pentru chimizare (funcția chimică a rafinăriei), furnizarea combustibililor (actuala funcție energetică a rafinăriei) va fi preluată în mare măsură, de carbochimie.

Organizarea platformelor industriale după principiul integrării redat în figura 5 minimizează eforturile de investiții și permite o dezvoltare logică, continuă, a industriei de combustibili (trecere de la cei naturali la cei sintetici), de materii prime pentru chimizare (trecere de la fracțiunile petroliere la produse ale carbochimiei) și o valorificare ridicată a subproduselor cu potențial combustibil sau de chimizare din unele ramuri industriale legate de carbochimie: siderurgie, industria îngrășămintelor cu azot etc. [33].

Printre combustibilii neconvenționali rezultați din procesele efectorii ale unei platforme integrate ca în schema din figura 5 se enumeră și hidrogenul (alături de combustibilii sintetici gazoși și lichizi) care, în același timp este și o materie primă pentru chimia proceselor de rafinare, petrochimice, chimice, siderurgice etc. Într-o platformă integrată hidrogenul poate proveni de la: reformarea gazelor naturale; procesele de cracare a hidrocarburilor; reformarea catalitică a produselor petroliere; procesele de piroliză a produselor petroliere; procesele de cocsare a cărbunilor; procesele industriale de fabricare a acetilenei prin piroliza hidrocarburilor, de la fabricația amoniacului, a metanolului etc.; gazeificarea cocsului de petrol și a reziduurilor petroliere grele.

Procedeele industriale cunoscute de obținere a hidrogenului (electroliza apei, de exemplu) sînt în general energointensive, de aceea valorificarea oricăror resurse bogate în hidrogen contribuie la reducerea consumului energetic al rafinăriilor.

Orientativ, costul hidrogenului obținut prin diferite filiere este redat în tabelul 6; se evidențiază avantajul obținerii hidrogenului în instalațiile din platforma integrată: prelucrare țiței — chimizare cărbune.

Tabelul 6

COSTUL HIDROGENULUI OBȚINUT DIN DIVERSE MATERII PRIME [34]

Procesul	Costul materiei prime	Eficiență termică, %	Costul hidrogenului, dolari / 1 000 m³
Reformare cu abur	Gaz metan natural, 2 dolari/mil. Btu	74	56,9
Oxidare parțială	Ulei greu petrolier, 2,3 dolari/mil. Btu	83	95
Oxidare parțială	Cărbune, 1,2 dolari/mil. Btu	51	128,3
Electroliză convențională	Apă, 3 c/kWh	73+	241,3
Electroliză cu electrolit polimeric solid	Apă, 3 c/kWh	78+	157,2

+ Energia electrică pentru hidrogen nu include eficiența procesului de generare a electricității.

Concluzii

Reconsiderarea proceselor industriale din rafinarea țițeiului după criteriul energetic, începînd cu criza petrolului din anii '70, a permis reliefarea preocupărilor pentru economisirea energiei, valorificarea resurselor energetice secundare, reducerea cantităților de țiței folosit în scopuri energetice în procesul de rafinare, creșterea flexibilității în alimentarea cu resurse a subsistemului energetic.

Aceste obiective se realizează cu ajutorul noilor tehnologii, al modificării celor existente prin cooperarea instalațiilor de rafinare cu alte fabricații sau prin integrarea platformelor industriale.

În cadrul integrării platformelor industriale, carbochimia începe să aibă un rol important, pregătind, în perspectivă, era postpetrolieră prin asigurarea combustibililor gazoși și lichizi necesari economiei națio-

nale şi a materiilor prime pentru chimia de sinteză organică.

Evident, preocupările celor ce lucrează în domeniul rafinării ţiţeiului sînt mult mai vaste decît ceea ce s-a putut sintetiza în lucrare, fiecare rafinărie, pentru a putea supravieţui în procesul competitiv mondial, trebuind să-şi revadă şi să-şi corecteze performanţele energetice. Căile folosite pentru acest obiectiv sînt diferite, comune par a fi, însă, tehnologiile neconvenţionale.

Bibliografie

1. * * * Perspectives Energetiques Mondiale, Ed. OCDE, Paris 1983, p. 36, 188.
2. van der BERG, van der BURGT, AIZAVA MITSURU, VAITAŞ, L., MAGEAS, W. J., şi KAZIMIERCZAK, L. J., Congresul Mondial al Petrolului, Bucureşti, 1979.
3. * * * Studii de economie industrială, Ed. Institutul de Economie Industrială, nr 37, 1983 p. 59—60.
4. * * * Directivele Congresului al XIII-lea al P.C.R., Ed. Politică, Bucureşti, 1984, p. 27, 36.
5. SUCIU, GH. S., Petrochimie, energie, petrol. Ed. Tehnică, Bucureşti, 1980, p. 42, 51—52, 82, 154.
6. BILEGAN, I. C., Tubul termic, Ed. Tehnică, Bucureşti, 1982, p. 87, 88, 116.
7. MANEA, D., Pompa de căldură. Ed. Tehnică, Bucureşti, 1981, p. 121.
8. * * * La houille blanche, (Franţa), nr. 1, 1983, p. 74.
9. * * * Problemele globale şi viitorul omenirii, Ed. Politică, Bucureşti, 1982, p. 64.
10. WU CHING CIA, Oil & Gas J., **80**, nr. 27, p. 110.
11. * * * Hydrocarbon Processing, nr. 12, 1984, p. 89.
12. * * * Modern Power System, **2**, nr. 1—2, 1982.
13. NULL, H. R.: Chem. Eng. Progress, nr. 7, 1976, p. 58.
14. PECULA, M., şi SCITEA, S., Rev. Chim. (Bucureşti), **31**, nr. 4, 1981, p. 331.
15. IORGULESCU, Gr. ş.a., A XI Consfătuire a termoenergeticienilor din România, 13—15 decembrie, 1984, Braşov.
16. * * * Hydrocarbon Processing, nr. 4, 1984, p. 44.
17. * * * Rev. de Chim. (Bucureşti), **34**, nr. 12, 1983, p. 1153.
18. KUHNEN, L., Chemie — Anlagen + Verfahren, **12**, 1978, p. 28.
19. MENZIES, H., Chemical Engineering, **23**, nr. 2, 1981, p. 46.
20. * * * Europa Chemie, **4**, nr. 11, 1983, p. 179.
21. * * * Rev. Chim. **32**, nr. 8, 1981, p. 761.
22. FLORESCU, M., Strategia dezvoltării în chimie, Ed. Politică, 1981, p. 218.
23. GARDER, G. ş.a., Hung. J. Ind. Chem, **10**, nr. 3, 1982, p. 257.
24. * * * Brevet R. P. Ungară, nr. 166.726.
25. LECA, M., LECA, A., Aditivarea lichidelor — soluţie modernă de economisire a energiei, Ed. Tehnică, Bucureşti, p. 108.
26. LECA, M. şi LECA, A., Rev. Chim. (Bucureşti), **35**, nr. 3, 1984, p. 225.
27. OPRESCU, S., SĂNDULESCU, D.: Rev. Chim. (Bucureşti,) **34**, nr. 7, 1983. p. 559.
28. * * * Hydrocarbon Processing, **62**, nr. 8, 1983, p. 43.
29. * * * Oil & Gas J. **82**, nr. 78, 1984.
30. * * * Hydrocarbon Processing, **7**, nr. 7, 1983.
31. KOTOWSKY, W., Chem. Techn. **35**, nr. 1, 1983 p. 22.
32. * * * UNIDO/ICIS, **83**, nr. 12, 1978, p. 201.
33. COROBEA, M., Rev. Chim. Bucureşti, **31**, nr. 5, 1980 p. 417—425.
34. * * * Chemical and Engineering News, **31**, nr. 8, 1981, p. 39.

Intrat în redacţie: 27.III.1985

recenzii

M. HORVÁTH, L. BILITZKY, J. HÜTTNER, Ozone. **Ozonul**, Akadémiai Kiadó, Budapesta, Elsevier Science Publishers B.V., Amsterdam, 1985, 350 pag.

Pe parcursul ultimelor două decenii, ozonul s-a bucurat de o atenţie deosebită, datorită, în parte, posibilităţilor relativ largi de utilizare, dar şi ca urmare a cercetărilor aprofundate privind ozonul atmosferic, cercetări posibile numai ca urmare a dezvoltării pe care tehnologia a cunoscut-o în această perioadă.

Ţinînd cont de aceste aspecte, apariţia cărţii este pe deplin justificată, prin conţinutul ei, autorii urmărind să prezinte cititorului o imagine de ansamblu privind: proprietăţile fizice şi chimice ale ozonului, precum şi efectele sale fiziologice, date privind prezenţa în atmosferă şi implicaţiile corespunzătoare, precum şi metodele de producere, posibilităţile de stocare şi utilizare, alături de tehnicile de analiză.

În primul capitol, „Proprietăţile şi chimia analitică a ozonului", după o prezentare a proprietăţilor fizice generale şi a proprietăţilor chimice, din rîndul ultimelor un loc aparte ocupîndu-l datele privind descompunerea termică şi cea explozivă, autorii se opresc asupra problememlor legate de efectele fiziologice ale ozonului. Abordîndu-se unele aspecte privind sterilizarea şi efectele bactericide, sînt prezentate şi efectele adverse pe care ozonul le poate avea asupra omului şi vegetaţiei. Un loc aparte în cadrul acestui capitol este atribuit metodelor analitice de determinare a ozonului. Prezentarea comparativă, însoţită de o bogată bibliografie cuprinde o gamă largă de metode titrimetrice, electrometrice şi optice.

Deşi ozonul formează numai 10^{-5}% din atmosferă, acesta joacă un rol extrem de important pentru viaţa terestră şi, în mod special, pentru viaţa umană. Acest aspect a determinat amploarea deosebită pe care a luat-o activitatea de cercetare în ceea ce priveşte studiul distribuţiei pe verticală şi orizontală a ozonului, a mecanismului de formare a acestuia precum şi a fluctuaţiilor de concentraţie a ozonului atmosferic în funcţie de fenomenele meteorologice şi cosmice dar şi în legătură cu alte fenomene ce pot influenţa distribuţia şi concentraţia ozonului. Toate aceste aspecte se regăsesc în cuprinsul capitolului următor, „Ozonul atmosferic". Tot aici, o atenţie deosebită este acordată ozonului stratoferic, în legătură cu pericolul pe care poluarea aerului ce se manifestă tot mai puternic, precum şi efectele activităţii umane, în general, le au asupra acestuia. Dintre „Procesele de generare a ozonului" (capitolul al III-lea), generarea prin descărcări electrice este prezentată în detaliu. Din considerente economice, numai această metodă este utilizată în prezent pe scară largă pentru producerea industrială a ozonului. Alături de prezentarea unor date privind mecanismul formării ozonului prin descărcări electrice, al influenţei condiţiilor de lucru (temperatură, presiune, debit, caracteristicile descărcării electrice), cei interesaţi vor găsi date utile privind dimensionarea generatoarelor de ozon, precum şi materialele ce pot fi utilizate la construcţia acestora. Unele tehnologii recente de producere a ozonului au la bază metode chemonucleare, mult mai avantajoase din punctul de vedere al consumului energetic. În afara acestor două tipuri de metode, mai sînt prezentate, între altele, metodele fotochimice şi electrolitice, metode ce prezintă importanţă mai mult pentru măsurătorile de laborator, precum şi în cîteva domenii speciale. În încheierea acestui capitol, sînt prezentate proprietăţile de bază ale amestecurilor ozon—oxigen, alături de o scurtă trecere în revistă a literaturii de specialitate, ce tratează posibilităţile de concentrare a ozonului.

În prezent, aproape întreaga cantitate de ozon consumată pe plan mondial este produsă „in situ", acesta fiind utilizat direct în procesul respectiv, fără faze intermediare de stocare sau transport. În ultimii 20 de ani, s-a evidenţiat însă o bogată activitate de cercetare în legătură cu elaborarea unor metode de stabilizare şi stocare în condiţii de maximă securitate, cercetări ce au fost stimulate de amploarea realizărilor obţinute în domeniul construcţiilor aerospaţiale. În capitolul al IV-lea „Stabilizarea şi stocarea ozonului", după o prezentare a aspectelor teoretice fundamentale legate de manipularea ozonului concentrat, sînt discutate posibilităţile de stabilizare şi metodele practice de stocare a acestuia. Se fac referiri şi comentarii privind stocarea în formă gazoasă sub presiune, stocare sub forma unor soluţii de ozon, precum şi asupra stabilizării ozonului lichid.

Ultimul capitol este destinat prezentării domeniilor de utilizare a ozonului. O atenţie deosebită este acordată problemelor specifice tratării apelor, prezentîndu-se, odată cu unele aspecte teoretice, date privind realizarea unor componente ale echipamentelor utilizate, precum şi unele aspecte economice şi energetice. În plus, ozonul oferă posibilităţi avantajoase de utilizare în chimia preparativă şi chimia analitică, precum şi în industria chimică şi farmaceutică. Efectul bactericid al ozonului, ca şi efectul distructiv exercitat asupra microorganismelor nepatogene, îl fac util în industria alimentară şi agricultură. Asupra tuturor acestor aspecte se fac referiri în cuprinsul ultimului capitol al lucrării.

Volumul se încheie cu o prezentare selectivă a literaturii de specialitate.

Prin tematica largă abordată de autori, prin prezentarea sistematizată a realizărilor din acest domeniu, volumul va constitui, desigur, un punct de plecare pentru cei interesaţi.

D. VÎRTOSU

PAUL IOAN

Model cinetic pentru reacția de hidrodezalchilare catalitică a alchilaromatelor C_{9+} în prezența toluenului și prelucrarea pe calculator

C.Z. 66.095.254:547.6

Se stabilește un model cinetic pentru reacția de hidrodezalchilare a polialchilaromatelor C_{9+} în prezența toluenului. După compararea valorilor calculate cu cele experimentale și elaborarea modelului matematic s-a făcut schema logică prin care se simulează reacția într-un domeniu definit de temperatură și diluție cu toluen, cei doi parametri fiind considerați variabili; ceilalți parametri sînt menținuți constanți la valorile uzuale ale acestui proces. Rezultatele obținute pe calculator sînt ilustrate prin cîteva diagrame. Modelul cinetic completează studiile privind acest proces prin introducerea noului parametru, și anume, diluția cu toluen a materiei prime.

A kinetic model is established for the reaction of C_{9+} polyalkylaromatics hydrodesalkylation in the presence of toluene. After comparing the calculated values with the experimental ones and elaboration of the mathematical model, the logical scheme was done by which the reaction is simulated in a definite domain of temperature and dilution with toluene, these two parameters being considered variable; the other parameters are maintained constant at the usual values of this process. The results obtained on computer are illustrated by some diagrams. The kinetic model completes the studies regarding this process by introducing the new parameter — dilution of raw material with toluene.

Выводится кинетическая модель для реакции гидродезалкилирования полиалкилароматических C_{9+} в присутствии толуола. После сопоставления расчетных величин с экспериментальными и разработки математической модели была составлена логическая схема, симулирующая реакцию в определенном интервале температур и разбавления толуолом, считая два параметра переменными; остальные параметры поддерживаются постоянные, при значениях, обще принятых для этого процесса. Полученные на калкуляторе результаты иллюстрируются несколькими диаграммами. Кинетическая модель дополняет картину этого процесса введением нового параметра, а именно разбавления толуолом сырья.

Reacția de hidrodezalchilare catalitică a alchilaromatelor C_{9+} are o importanță deosebită în industria petrochimică, produsele principale de reacție fiind xilenii, etilbenzenul și benzenul; aceste produse sînt foarte solicitate în industria chimică.

Dintre modelele și ecuațiile de viteză prezentate în literatura de specialitate [1—3, 5], ecuația propusă de Shull și Nixon [1] descrie hidrodezalchilarea termică a mesitilenului (1,2,3-trimetilbenzen) și a metaxilenului:

$$k = \frac{\ln(1/(1-x))}{t(\mathrm{RMm}\,p/\mathrm{RT}(\mathrm{RM}i+1))^{0,5}} \quad [(\mathrm{cm^3/mol})^{0,5}1/\mathrm{s}] \qquad (1)$$

$$t = \frac{3\,600\ \mathrm{T_0}}{22\,400\ V_s\ \mathrm{d}(\mathrm{RM_0}+1)/\mathrm{Mm}} \cdot \frac{p+1}{T}\ (\mathrm{s}) \qquad (2)$$

Ing. PAUL IOAN, ICECHIM — București.

Ordinul de reacție, acceptat și de ceilalți cercetători [2—4], în raport cu hidrocarbura este 1, iar în raport cu hidrogenul este 0,5. Energia de activare a fost de 50 ± 5 kcal/mol.

Această ecuație a fost verificată [7] și la hidrodezalchilarea catalitică a unei fracțiuni polialchilaromatice cu compoziția: ArC_8 (izomerii xilenici și etilbenzenul) = 14,52% mol; ArC_9 (izomerii trimetilbenzenului și ai etiltoluenului) = 80,61% mol; ArC_{10} și ArC_{11} (de tipul tetrametil și pentametilbenzen) = = 4,87% mol. Buna linearizare în coordonate Arrhenius între 783 și 883 K a condus la o energie de activare de 38 ± 2 kcal/mol pe catalizator clasic Detol, în bună concordanță cu energia de activare găsită în literatură [3, 4] pentru diverși catalizatori, de 34,5 kcal/mol.

Principalele reacții avute în vedere sînt următoarele:

$$C_6H_{6-n} - (CH_3)_n + H_2 \rightarrow C_6H_{7-n} - (CH_3)_{n-1} + CH_4$$

reacțiile pentru $n = 5, 4, 3$ decurg succesiv [1—4],

şi la temperaturi de 783—883 K sînt practic total deplasate la dreapta, constanta de echilibru în aceste limite de temperaturi variind între $1{,}2 \cdot 10^3$ şi $4 \cdot 10^3$ [4]. Selectivitatea acestor reacţii este de peste 95%, fiind practic considerată 100% [10].

Modelul matematic care se prezintă în continuare are la bază experimentările la care s-a supus, în laborator, hidrodezalchilării catalitice aceeaşi fracţiune aromatică menţionată, diluată în diverse proporţii cu toluen (se cunoaşte că recircularea toluenului obţinut în reacţie este din ce în ce mai răspîndită [8, 9]. Toate experienţele s-au efectuat la 600°C, $p = 50$ at. $RM_0 = 15{:}1$ (H_2: hidrocarburi), $V_s = 1$ (h^{-1}) debitul de H_2 fiind constant la toate experienţele. S-au constatat o creştere a constantei de viteză a reacţiei globale de dezalchilare a aromatelor C_{9+} şi scăderea timpului de şedere simultan cu creşterea uşoară a conversiei C_{9+}.

În tabelul 1 sînt arătate cîteva valori reprezentative de diluţii cu toluen şi consecinţele pe care le-au avut acestea asupra principalilor parametri cinetici.

Pe baza datelor din tabelul 1, pentru masa moleculară medie a amestecurilor de hidrocarburi şi pentru raportul molar mediu H_2: hidrocarburi s-au stabilit următoarele corelări:

$$Mm = 118{,}83 - 0{,}2656\ A\ (kg/kmol) \tag{3}$$

$$RMm = 14{,}86 + 0{,}02\ A \tag{4}$$

Făcînd înlocuirile necesare pentru toate constantele în formula (2), conform condiţiilor menţionate, şi ţinînd seamă de formulele (3) şi (4), noua expresie a timpului de şedere este:

$$t = \frac{2563{,}144}{T}\left(\frac{(118{,}83 - 0{,}2656\ A)}{16 + 0{,}04\ A}\right)\ (s) \tag{5}$$

Înlocuind în ecuaţia (1) Mm, RMm şi t, conform ecuaţiilor (3), (4) şi respectiv, (5), şi ţinînd seamă de parametrii menţinuţi constanţi, se obţine pentru constanta de viteză de hidrodezalchilare catalitică a aromatelor C_{9+} în prezenţa toluenului următoarea expresie:

$$k_A = \frac{(16 + 0{,}04)\ A^{1,5} \cdot T^{1,5}}{1415{,}259\,(118{,}83 - 0{,}2656\ A)\,(29{,}72 + 0{,}04\ A)^{0,5}} \ln\frac{1}{1-y} \tag{6}$$

Eroarea relativă între constanta de viteză calculată cu ecuaţia (6) şi constanta de viteză experimentală prezentată în tabelul 1 a fost cuprinsă între 1,5 şi 8,6%. S-a considerat necesar să se calculeze şi în alt mod constanta de viteză de reacţie în prezenţa toluenului. Pe baza datelor din tabelul 1, s-a calculat $\lg k_A - \lg k$, unde k_A reprezintă valorile experimentele ale constantei de viteză la diluţia A cu toluen, iar k — constanta de viteză la diluţia A = 0. Valorile obţinute s-au corelat cu diluţia A aşa cum se observă în tabelul 2.

Pe baza acestei corelări s-au stabilit următoarele ecuaţii:

— pentru A cuprins între 0 şi 20 % mol:

$$\lg k_A/k = 0{,}0033A; \tag{7}$$

— pentru A cuprins între 20 şi 60% mol:

$$\lg\ k_A/k = 0{,}00418 = 0{,}0235 \tag{8}$$

Între valorile calculate cu ajutorul ecuaţiilor (7) şi (8) şi valorile experimentale s-au găsit erorile relative prezentate în tabelul 3, unde $E_r = (k_{calc.} - k_{exp.})/k_{calc.} \cdot 100$.

Erorile relative cuprinse între 3,35 şi 0,07% s-au considerat satisfăcătoare, deci estimarea lui k_A în cele două intervale luate în considerare se va face cu ecuaţiile (7) şi (8).

Făcînd cu aceste valori înlocuirile corespunzătoare în ecuaţia (6) (de asemenea, şi pentru T şi A), s-au calculat şi s-au comparat valorile conversiei y cu cele obţinute experimental. Erorile conversiei situîndu-se între 1, 2 şi 5,04%, s-a trecut la obţinerea

Tabelul 1

IMPLICAŢIILE DILUŢIEI CU TOLUEN ASUPRA MĂRIMILOR VARIABILE DIN PROCES LA HIDRODEZALCHILAREA UNEI FRACŢIUNI POLIALCHILAROMATICE C_{9+}[7]

% mol	Toluen					
	0	9,88	19,2	29,51	57,89	79,76
K	1,647	1,7158	1,8769	2,03	2,718	2,88
XC_{9+}	0,61	0,6124	0,6144	0,625	0,670	0,637
t	21,8	20,809	19,91	19,0	16,5	14,70
Mm	118,83	116,20	113,73	110,91	103,15	97,3
RMo	15	15,25	15,628	16,10	17,31	18,34
$F \cdot 10^{-9}$	5,70	5,73	5,78	5,82	7,80	8,26

unei forme mai simple a ecuației (6) prin identificări polinomiale, și s-a obținut ecuația:

$$k_A = \frac{0{,}097(400 + A)^{1,5}}{442 - A} \ln \frac{1}{1 - y} \quad (9)$$

de unde:

$$y = 1 - \exp.\left(- \frac{k_A(442 - A)}{0{,}097\,(400 + A)^{1,5}} \right) \quad (10)$$

Pentru completarea modelului matematic s-a stabilit și corelarea prin linearizare între $\ln x$ și $1/T$ pentru hidrodezalchilarea catalitică a fracțiunii C_{9+} în absența toluenului [7], precum și aducerea la o formă mai simplă a ecuației (1) prin înlocuirea tuturor parametrilor menținuți constanți. Astfel, s-au obținut ecuațiile:

$$\ln x = 23{,}01 - \frac{16\,500}{T} \quad (11)$$

$$k = 0{,}8169 \cdot 10^{-4} \cdot T^{1,5} \cdot \ln\,(1/(1 - x/100)) \quad (12)$$

Energia de activare a reacției de hidrodezalchilare catalitică în prezența unor diverse cantități de toluen este aceeași ca și energia de activare a reacției în absența toluenului; aceasta, pentru că s-a folosit același catalizator pe același domeniu de temperatură, iar mecanismul demetilării toluenului este același [1—4]. Aceasta înseamnă că creșterea constantei de viteză la diluția materiei prime cu toluen trebuie pusă pe seama creșterii factorului preexponențial F (în coordonate Arrhenius) și scăderii timpului de contact, precum și a creșterii ușoare a conversiei (așa cum se observă în tabelul 1). Coeficientul unghiular corespunzător dezalchilării fără toluen rămînînd constant, și anume 8431,03 [7], se poate calcula conform figurii 1 temperatura la care se obține aceeași constantă de viteză în cazul unei diluții oarecare cu toluen și anume:

$$\mathrm{tg}\alpha = \frac{\lg k_A - \lg k}{1/AT - 1/T} = 8431{,}03 \quad (13)$$

de unde rezultă:

$$AT = \frac{8431{,}03 \cdot T}{8431{,}03 - T \lg(k_A/k)} \quad (14)$$

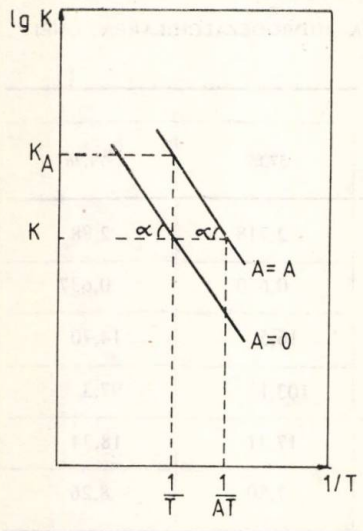


Fig. 1. Principiul de calcul al temperaturii T_A.

În conformitate cu ecuațiile (1) — (14) și pe baza considerațiilor cinetice menționate, a fost stabilit următorul model matematic:

I. Conversia aromatelor C_{9+} în absența toluenului:

$$x = \exp.(23{,}01 - 16\,500/T)$$

II. Constanta de viteză de reacție a aromatelor C_{9+} în absența toluenului din materia primă:

$$k = -0{,}8169 \cdot 10^{-4} \cdot T^{1,5} \cdot \ln(1 - x/100)$$

III. Constanta de viteză de reacție a aromatelor C_{9+} în prezența toluenului în materia primă (diluții între 0 și 20% mol):

$$k_1 = k \cdot 10^{0{,}0033A}$$

IV. Constanta de viteză de reacție a aromatelor C_{9+} în prezența toluenului în materia primă (diluții de 20—60% mol):

$$k_2 = k \cdot 10^{(0{,}00418A - 0{,}0235)}$$

V. Conversia aromatelor C_{9+} la reacția de hidrodezalchilare în prezența toluenului:

$$y = 1 - \exp\left(- \frac{k_{1,2}\,(442 - A)}{0{,}097\,(400 + A)^{1,5}} \right)$$

VI. Temperatura la care ar trebui să se lucreze în ansența toluenului în materia primă, pentru a se obține conversia y:

$$AT = \frac{8431{,}03 \cdot T}{8431{,}03 - T \cdot \lg(k_{1,2}/k)}$$

VII. Depresiunea de temperatură de lucru pentru obținerea aceleiași conversii ca în cazul absenței toluenului din materia primă; mărimea „D" arată că pentru aceeași conversie, dacă se face diluție cu toluen, se poate lucra la o temperatură mai mică:

$$D = AT - T$$

Acest model matematic este valabil pentru domeniul de temperatură cuprins între 833 și 883 K, $V_s = 1\ (h^{-1})$, $p = 50$ at, RMD = 15:1 H_2: hidrocarburi; constantele numerice prezente în ecuații sînt, deci, strict dependente de parametrii menținuți constanți.

S-a constatat [7] că, la temperaturi inferioare lui 833 K, în condițiile excesului de hidrogen, încep să dețină pondere destul de însemnată reacțiile secundare de hidrogenare ale aromatelor (lucrul la presiune avantajază termodinamic aceste reacții); totodată nu se poate renunța la excesul de hidrogen, deoarece acesta frînează reacțiile secundare de depunerea cocsului; la temperaturi superioare lui 883 K, reacțiile secundare de descompunere (hidrocracări) încep să conducă la produși nedoriți de degradare. Domeniul de diluție cu toluen a materiei prime s-a limitat la 0—60 % mol.

Tabelul 2

DEPENDENȚA DILUȚIEI CU TOLUEN (A) DE DIFERENȚA „$\lg K_A - \lg K$"

	A					
	0	9,88	19,20	29,51	57,89	79,76
$\lg k_A - \lg k$	0	0,0338	0,0667	0,0908	0,2175	0,238

Tabelul 3

COMPARAȚIE ÎNTRE VALORILE EXPERIMENTALE ȘI CALCULATE CONFORM MODELULUI CINETIC, ALE CONSTANTELOR DE VITEZĂ LA REACȚIA DE HIDRODEZALCHILARE A AROMATELOR C_{9+} ȘI TOLUENULUI

% mol	Toluen						
	0	9,88	19,2	29,51	57,88	79,76	100
k_{exp}	1,647	1,7158	1,8769	2,03	2,718	2,88	0,577
k_{calc}	1,698	1,775	1,9056	2,058	2,720	2,85	0,584
E_r (%)	−3,09	+3,35	+1,53	−1,37	−0,07	+1,04	−1,21

Schema logică a programului este prezentată în figura 2.

Prin acest program s-a simulat reacția de hidrodezalchilare a aromatelor C_{9+} în domeniul de temperaturi menționat și cu diverse diluții ale materiei prime cu toluen cuprinse între 0 și 60% mol.

Rezultatele obținute pe calculator s-au concretizat în diagramele din figurile 3—5.

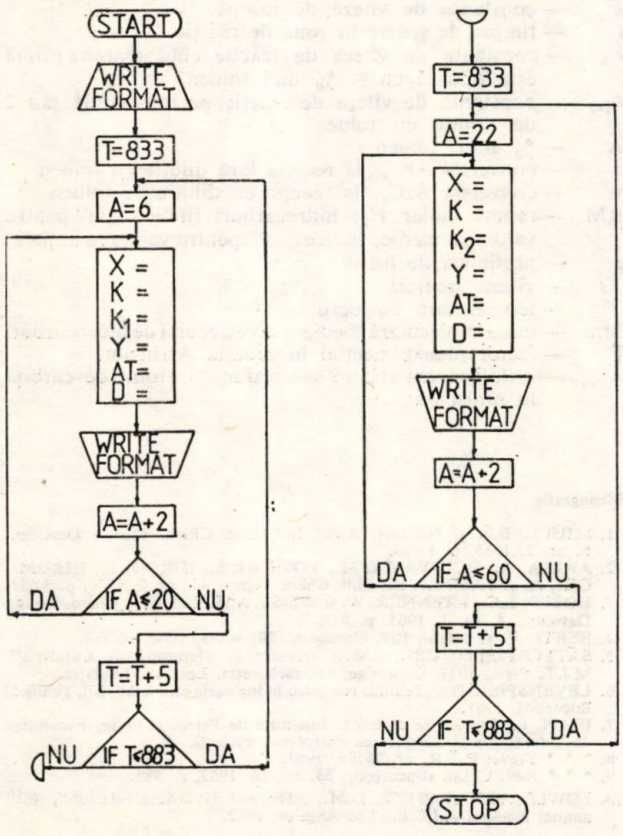


Fig. 2. Schema logică a programului.

În figura 3 se reprezintă dependența conversiei aromatelor C_{9+} de temperatură și diluția cu toluen a materiei prime. Se observă o creștere mai pronunțată a conversiei cu temperatura, decît cu creșterea diluției cu toluen. Aceasta se explică prin faptul că reacția se desfășoară în domeniul cinetic, pe de o parte, iar pe de altă parte perturbarea echilibrului dezalchilării aromatelor C_{9+} este indirectă, toluenul afectînd direct echilibrul dezalchilării xilenilor.

Se observă, de asemenea, că saltul cel mai important al conversiei la temperatură constantă este cel între 0 și 20% mol toluen în materia primă. Acest salt este mai important la temperaturi mai mari.

În figura 4 se reprezintă în coordonate Arrhenius linearizarea pe tot domeniul de diluții cu toluen în domeniul de temperaturi avute în vedere. Se observă că, la temperatură constantă, viteza de reacție a aromatelor C_{9+} crește cu creșterea diluției cu toluen.

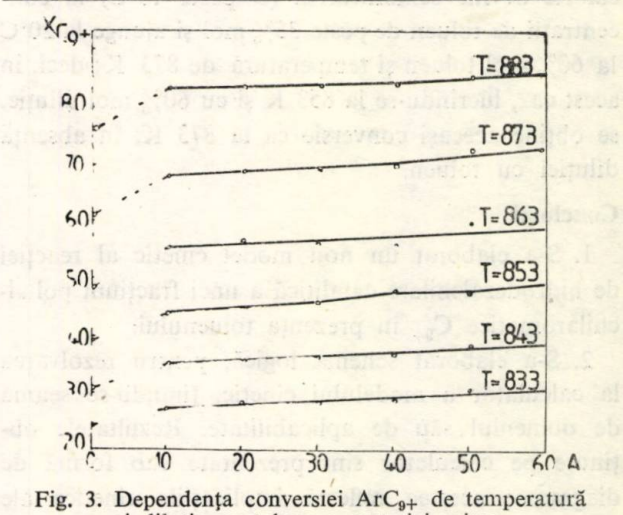


Fig. 3. Dependența conversiei ArC_{9+} de temperatură și diluția cu toluen a materiei prime.

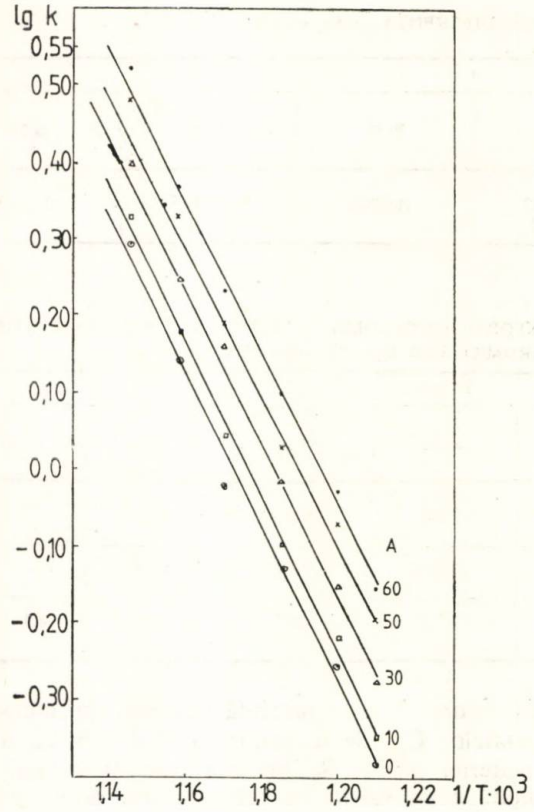


Fig. 4. Dependenţa constanţei de viteză a ArC_{9+} de temperatură şi diluţia cu toluen a materiei prime.

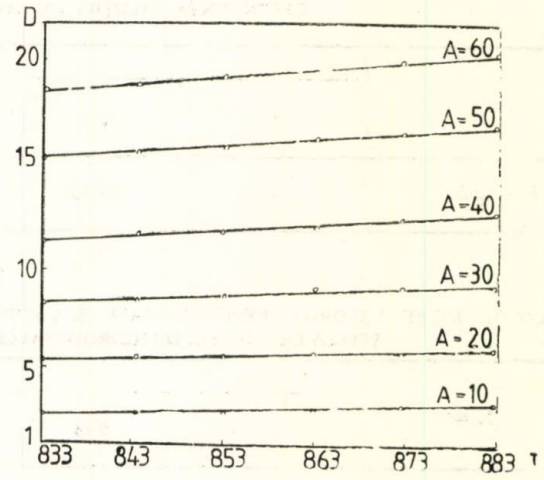


Fig. 5. Dependenţa depresiunii temperaturii de diluţia cu toluen şi temperatură, la aceeaşi conversie.

În figura 5 se reprezintă depresiunea temperaturii pentru obţinerea la diverse diluţii cu toluen a aceleiaşi conversii ca în cazul absenţei acestuia din materia primă. Această diagramă arată că, întrucît cu creşterea concentraţiei de toluen conversia aromatelor C_{9+} creşte (pînă la aprox. 65% mol toluen), se poate lucra la temperaturi mai mici cu toluen recirculat pentru a se obţine aceeaşi conversie ca în cazul absenţei recirculării. Această economie de aport caloric devine semnificativă (D peste 10°C) la concentraţii de toluen de peste 35% mol şi ajunge la 20°C la 60% mol toluen şi temperatură de 873 K; deci, în acest caz, lucrîndu-se la 853 K şi cu 60% mol diluţie, se obţine aceeaşi conversie ca la 873 K, în absenţa diluţiei cu toluen.

Concluzii

1. S-a elaborat un nou model cinetic al reacţiei de hidrodezalchilare catalitică a unei fracţiuni polialchilaromatice C_{9+} în prezenţa toluenului.

2. S-a elaborat schema logică, pentru rezolvarea la calculator a modelului cinetic, ţinîndu-se seamă de domeniul său de aplicabilitate. Rezultatele obţinute pe calculator sînt prezentate sub formă de diagrame; acestea reflectă implicaţiile cinetice ale acestei diluţii.

3. Prelucrarea noului model a arătat atît latura calitativă a modificării constantelor de viteză cît şi latura cantitativă a modificării conversiei aromatelor C_{9+}.

4. Modelul elaborat şi rezultatele obţinute pot reprezenta un punct de plecare pentru analiza funcţionării şi proiectarea unui reactor (sau baterii de reactoare) de hidrodezalchilare.

Notaţii

k — constanta de viteză de reacţie.
t — timpul de şedere în zona de reacţie
k_A — constanta de viteză de reacţie cînd materia primă este diluată cu A % mol toluen
$k_{1,2}$ — constanta de viteză de reacţie pe intervalul1 sau 2 de diluţie cu toluen
A — % mol toluen
x — conversia ArC_{9+} la reacţia fără diluţie cu toluen
y — conversia ArC_{9+} la reacţia cu diluţie de toluen
RM — raport molar H_2: hidrocarburi (indice „m" pentru valoarea medie, indice „o" pentru valoarea iniţială)
p — presiunea de lucru
Vs — viteza spaţială
T — temperatura de lucru
Mm — masa moleculară medie a amestecului de hidrocarburi
F — factor preexponenţial în ecuaţia Arrhenius
Ar_{C9+} — alchilbenzeni avînd 9 sau mai mulţi atomi de carbon în moleculă

Bibliografie

1. SHULL, E.S. şi NIXON, A.N., Ind. Eng. Chem. Design Develop., 5, nr. 2, 1966, p. 1 066.
2. AKIRA, A., UCHIYAMA, M., YOSHIKI, S., HIROO. T., HIROMICHI, A. şi TAISEKI, K., Bull. Chem. Japan, 43, nr. 2, 1970, p. 3 653.
3. DOELP, L.C., BRENNER, W. şi WEISS, A.H., Ind. Eng. Chem. Design Develop., 4, nr. 1, 1965, p. 987.
4. BERTI, V. şi colab., Riv. Combust., 20, nr. 3, 1966, p. 165.
5. SATTERFIELD, C.N., „Mass transfer in Heterogenius Catalysis", M.I.T. Press, 1977, Cambrige, Massachusetts, London, England.
6. LEVENSPIEL, O., „Tehnica reacţiilor în ingineria chimică", Ed. Tehnică, Bucureşti, 1967.
7. IOAN, P., Proiect de diplomă, Institutul de Petrol şi Gaze, Facultatea de Tehnologia şi Chimizarea Petrolului, Ploieşti.
8. * * * Brevet R.S.R. nr. 78596, 1983.
9. * * * Rev. Chim. (Bucureşti), 33, nr. 10, 1982, p. 988.
10. FOWLE, M.J. şi PITTS, D.M., „Thermal Hydrodealkylation", 46th annual meeting A.I.C.E., Los Angeles, 1962.

Intrat în redacţie: 3.VIII.1984

SPIRIDON OPREA
EMIL DUMITRIU
VASILE HULEA
PETRE ONU
DUMITRU GÎNJU
KAYED YOUSEF

Transformări catalitice ale hidrocarburilor aromatice. Studiul reacției de transalchilare a mesitilenului pe mordeniți

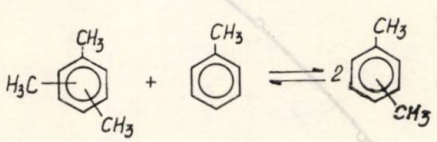
C.Z. 547.6:66.097.3:66.095.253

S-a studiat reacția de transalchilare a mesitilenului și toluenului pe mordeniți. S-a urmărit efectul gradului de dealuminizare, al temperaturii și vitezei spațiale asupra activității și selectivității. Rezultatele au demonstrat performanțe satisfăcătoare pentru catalizatorii utilizați, gradul optim de dealuminizare fiind 30% (g).

The transalkylation of mesitylene and toluene over various mordenites was studied. The effect of degree of dealumination, reaction temperature and space velocity on the activity and selectivity were investigated. The results demonstrated that the catalysts show satisfactory performances and reveal that a 30% (wt) dealuminiation is the optimum degree of dealumination.

Была изучена реакция трансалкилирования мезитилена и толуола на морденитах. Исследовался эффект степени дезалюминизации, температуры и объемной скорости на активность и селективность. Результаты показали удовлетворительную эффективность для применявшихся катализаторов; оптимальная степень дезалюминизации — 30% вес.

Din fracțiunile aromatice separate prin diferite procedee, fie din benzinele de reformare sau cracare, fie din gudroanele de la cocsificarea cărbunilor, de interes major sînt benzenul, toluenul și xilenii. În procesele de separare a hidrocarburilor menționate se poate recupera în condiții destul de avantajoase și fracțiunea C_9 (referitor la trimetil-benzeni), însă în cele mai multe tehnologii se preferă numai recuperarea aromaticelor $C_6 - C_8$, din cauza valorificării la scară redusă a fracțiunii C_9. Interesul pentru trimetil-benzeni a crescut odată cu transpunerea la scară industrială a procesului de transalchilare [1], descris prin reacția:



Reacția de transalchilare este o reacție de echilibru, inversă disproporționării xilenilor, care decurge în prezența catalizatorilor acizi. Rezultate bune se obțin utilizînd drept catalizatori zeoliții sintetici [1].

În consecință, această lucrare are ca obiectiv studiul procesului de transalchilare a 1,3,5-trimetilbenzenului în prezența unor mordeniți în forma H^+, avînd diferite raporturi SiO_2/Al_2O_3 (rapoarte modificate prin dealuminizare).

Dr. ing. SPIRIDON OPREA, dr. ing. EMIL DUMITRIU, ing. VASILE HULEA, dr. ing. PETRE ONU, ing. DUMITRU GÎNJU și dr. ing. KAYED YOUSEF, Institutul Politehnic — Iași. Facultatea de Tehnologie Chimică.

Partea experimentală

Mordenitul utilizat a fost obținut prin sinteză hidrotermală, folosind silicat de sodiu cu raportul molar $SiO_2/Na_2O = 2{,}9$, sulfat de aluminiu și hidroxid de sodiu. Produsul obținut prin coprecipitare, bine omogenizat, a fost supus cristalizării la temperatura de 170—180°C și presiunea autogenă corespunzătoare. Mordenitul rezultat a fost filtrat și spălat pînă la îndepărtarea ionului SO_4^{2-}. Analiza difractometrică cu raze X a indicat o puritate de 99,5%, restul fiind material amorf.

Din produsul obținut s-au preparat probe de mordenit cu compoziție chimică diferită, folosind tehnica dealuminizării, prin tratare cu acid [3]. Catalizatorii pe bază de mordenit dealuminizat, în forma H^+ și lipsiți de sodiu, au avut următoarea compoziția chimică, care poate fi redată parțial prin raportul molar SiO_2/Al_2O_3:

$$HDM_1 = 22, \qquad HDM_2 = 30, \qquad HDM_3 = 33$$

și:

$$HDM_4 = 47.$$

Experiențele de transalchilare au fost realizate pe un reactor cu catalizator depus în strat fix, în regim integral de operare. Instalația experimentală a fost descrisă anterior [2].

Analiza produselor de reacție s-a făcut cromatografic, utilizînd un aparat CHROM — 41 echipat cu detector FID (coloană cu Benton 34 și dinonilftalat).

Rezultate și discuții

Este cunoscut faptul că reacțiile de transalchilare, la fel ca și cele de disproporționare, decurg în prezența fajaziților și mordeniților la temperaturi destul de ridicate, de circa 400°C. Din acest motiv, domeniul de temperaturi ales pentru investigarea influenței acestui factor asupra procesului de disproporționare realizat în prezența unui mordenit dealuminizat (66% dealuminizare, raport $SiO_2/Al_2O_3 = 30$) a fost intervalul 350—500°C. Așa cum se poate constata din figura 1, activitatea catalitică crește destul de puțin cu ridicarea temperaturii. După alura curbei rezultă ca fiind convenabilă experiențelor și aplicațiilor temperatura de 400°C, cînd conversia este suficient de ridicată la un aport energetic mai mic. Interesant este faptul că temperatura nu are o influență semnificativă asupra selectivității în raport cu xilenii. Comportarea se înscrie aproape strict celei termodinamice, cu observația că ponderea *p*-xilenului nu pare a fi determinată de temperatură. Această comportare sugerează că selectivitatea nu poate fi modificată decît intervenind asupra naturii catalizatorului. În cazul mordenitului, rămîne de văzut dacă modificarea privește numai aciditatea Brönsted, aciditatea generală, sau necesită introducerea unor noi funcțiuni.

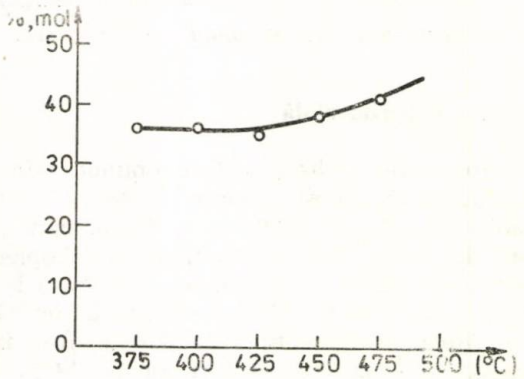


Fig. 1. Variația activității în funcție de temperatură:
W/F = 31,84 g·mol^{-1} h; T/TMB = 1/1; N_2/F = 5:1

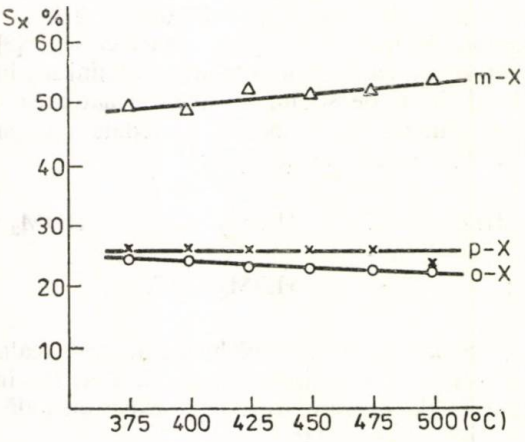


Fig. 2. Selectivitatea în funcție de temperatura de reacție:
W/F = 31,84 g . mol^{-1} h; T/TMB = 1/1; N_2/F = 5:1
(x) *p*-xilen, (Δ) *m*-xilen, (o) *o*-xilen.

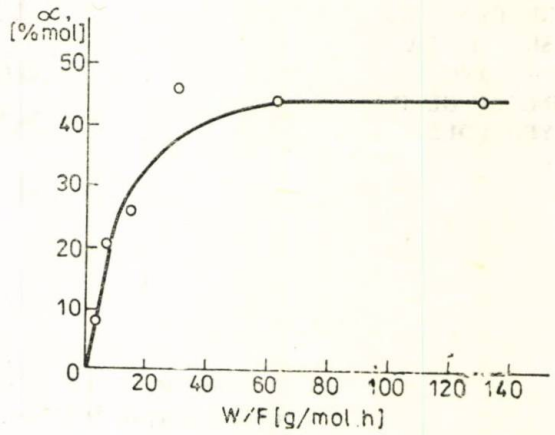


Fig. 3. Variația conversiei în funcție de factorul de timp:
T = 400°C; T/TMB = 1/1; N_2/F = 5:1

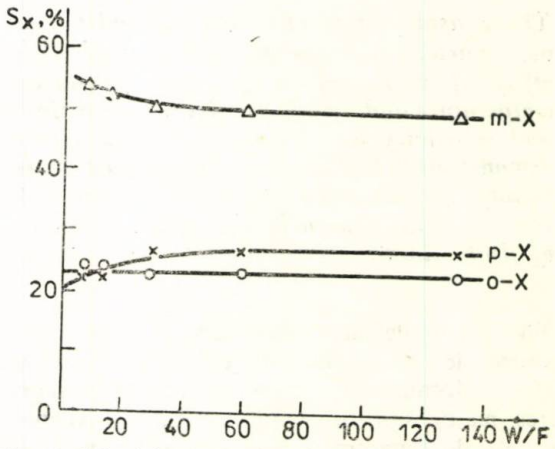


Fig. 4. Selectivitatea în funcție de factorul de timp:
T = 400°C° T/TMB = 1/1; N_2/F = 5:1;
(x) *p*-xilen; (Δ) *m*-xilen; (o) *o*-xilen.

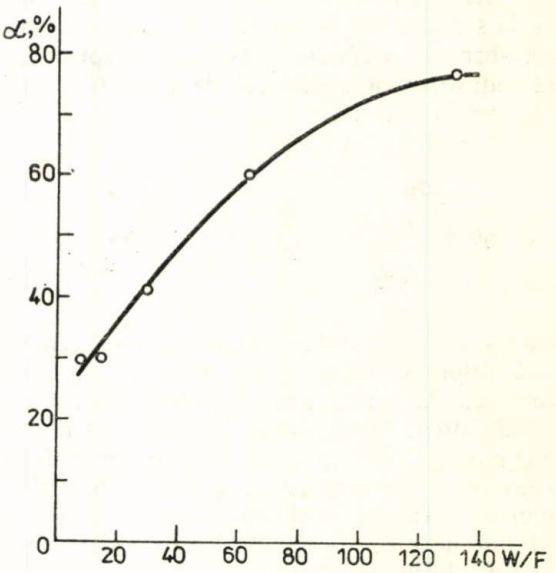
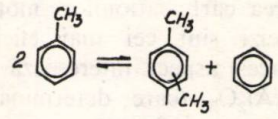


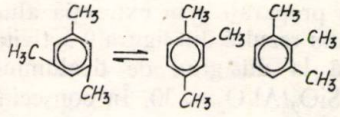
Fig. 5. Concentrația 1,2,4-trimetilbenzenului în izomerii C_9 nereacționați, în funcție de factorul de timp:
T = 400°C; T/TMB = 1/1; N_2/F = 5:1.

Ar mai fi de subliniat următorul aspect important, procesul de transalchilare în prezența mordeniților este însoțit de o serie de reacții secundare, dintre care ponderea cea mai însemnată o dețin:

— disproporționarea toluenului:



— izomerizarea mesitilenului:



și cocsarea. Desigur, mai au loc și reacții de hidrodezalchilare, izomerizarea xilenilor etc. De remarcat faptul că temperatura nu influențează semnificativ cele două procese secundare mai importante, în general independent de temperatura de reacție în produse se regăsesc circa 2% benzen, iar compoziția trimetilbenzenilor nereacționați se menține în aproximativ aceleași limite: 38—42% 1,3,5-trimetilbenzen, 51—55% 1,2,4-trimetilbenzen și 3—7% 1,2,3-trimetilbenzen. Faptul că, în condițiile în care s-a lucrat (raportul echimolar al reactanților; $N_2/F = 5:1$ și $W/F = 31{,}84\ g \cdot mol^{-1}h$), prin creșterea temperaturii, nu se realizează o creștere a procentului de benzen, iar compoziția trimetilbenzenilor se menține în limitele termodinamice, demonstrează că procesul este determinat de reacția bimoleculară superficială (de suprafață) de transalchilare.

Faptul că viteza procesului global este determinată de reacția de transalchilare este confirmat și prin studiul influenței timpului de contact (pentru comoditatea experimentărilor s-a lucrat cu factorul de timp). Prin experiențe preliminare privind influența difuziunii interne și externe s-a ales o dimensiune optimă a granulelor de catalizator (1,5—2×1,5 mm) și a reactorului ($d_i = 15$ mm), astfel ca în principiu experiențele să fie conduse în domeniul cinetic. Prin urmare, datele din figura 3 redau o comportare cinetică, conversia tinde asimptotic spre valoarea de echilibru, odată cu creșterea timpului de contact, și nicidecum nu este vorba de vreun efect de difuziune (pentru prima parte a graficului). Dacă se au în vedere și datele prezentate în figura 4, unde se constată că proporția de *o*-xilen (care în principiu ar prezenta aceleași restricții la difuziune ca și *m*-xilenul) se

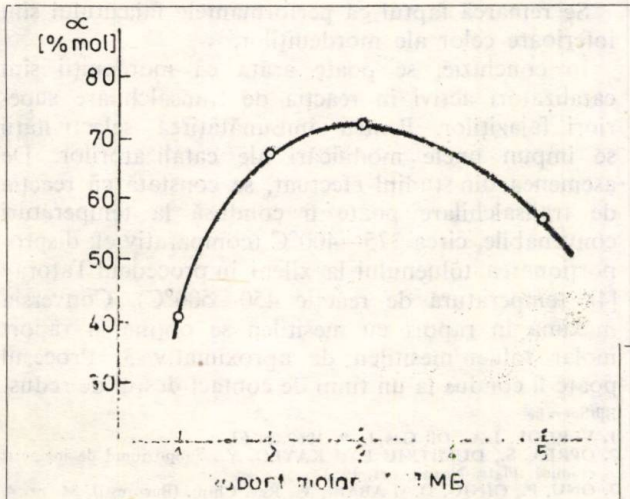


Fig. 6. Variația conversiei în raport cu mesitilenul în funcție de raportul molar al reactanților:
$T = 400°C$; $W/F = 31{,}84\ g \cdot mol^{-1}\ h$; $F/N_2 = 1:5$.

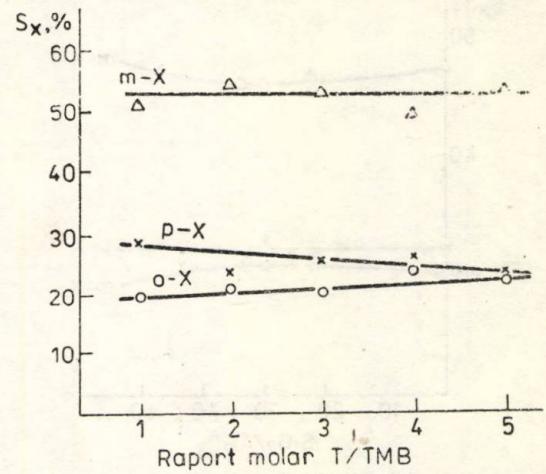


Fig. 7. Selectivitatea în funcție de raportul molar al reactanților:
$T = 400°C$; $W/F = 31{,}84\ g \cdot mol^{-1}\ h$; $N_2/F = 5:1$.

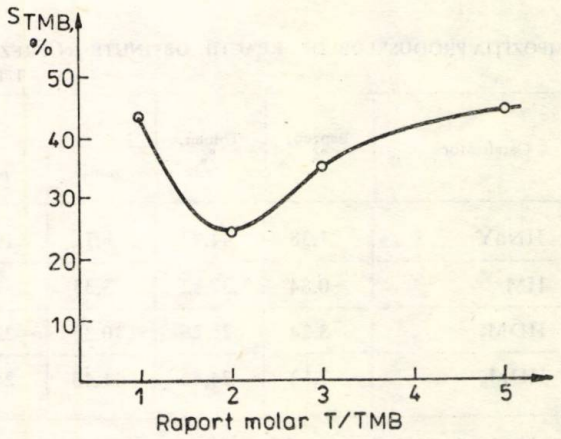


Fig. 8. Variația concentrației mesitilenului în fracțiunea C_9 în funcție de raportul dintre reactanți:
$T = 400°C$; $W/F = 31{,}84\ g \cdot mol^{-1}\ h$; $N_2/F = 5:1$.

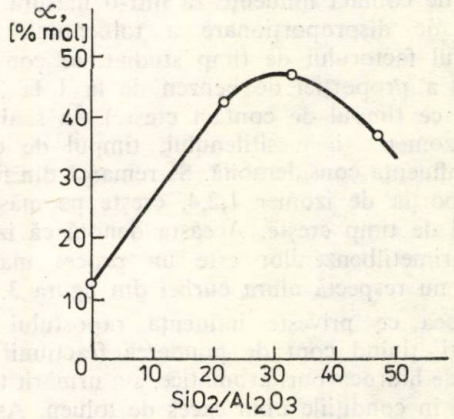


Fig. 9. Variația conversiei în funcție de raportul SiO_2/Al_2O_3:
$T = 400°C$; $W/F = 31{,}84\ g \cdot mol^{-1}\ h$; $N_2/F = 5:1$.

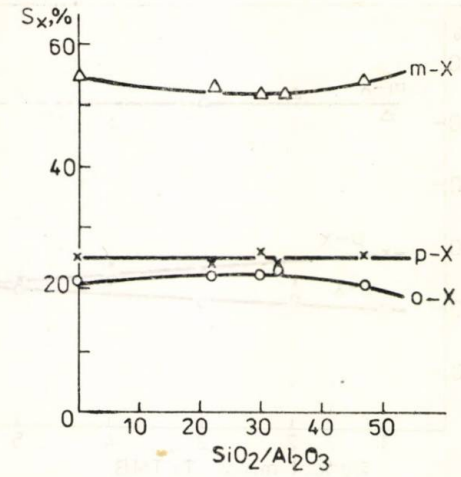


Fig. 10. Selectivitatea în funcţie de raportul molar SiO_2/Al_2O_3:
$T = 400°C$; W/F = 31,84 g·mol^{-1} h; $N_2/F = 5:1$.

fluenţă asupra distribuţiei trimetilbenzenilor nereacţionaţi. Curba din figura 8 prezintă, aproximativ, un minim în zona conversiei maxime, fapt care ar sugera o anumită reactivitate a mezitilenului comparativ cu 1,2,4-trimetilbenzenul.

Aşa cum se cunoaşte, reacţia de transalchilare implică formarea carbocationilor, motiv pentru care catalizatorii acizi sînt cei mai eficienţi. Evident, pornind de la acest aspect, interesează modul în care raportul SiO_2/Al_2O_3 (care determină şi aciditatea mordenitului) poate influenţa procesul de transalchilare. Mordeniţii, avînd rapoarte SiO_2/Al_2O_3 diferite, au fost preparaţi prin extracţia aluminiului din reţea. Aşa cum rezultă din figura 9 activitatea maximă se manifestă la un grad de dealuminizare corespunzînd la $SiO_2/Al_2O_3 = 30$. În consecinţă, se poate afirma că utilizarea mordeniţilor dealuminizaţi într-un eventual proces industrial nu implică grade avansate de dealuminizare. Astfel de mordeniţi prezintă o bună stabilitate a reţelei. După cum era de aşteptat,

Tabelul 1

COMPOZIŢIA PRODUSELOR DE REACŢIE OBŢINUTE ÎN PREZENŢA DIFERIŢILOR CATALIZATORI; $T = 400°C$, W/F = 31,84 g. mol − 1 h T/TMB = 1:1; $N_2/F = 5:1$.

Catalizator	Benzen, %	Toluen, %	Xilen, %				Trimetilbenzen, %			
			o−	*m*−	*p*−	Σ*X*	1, 3, 5	1, 2, 4	1, 2, 3	ΣTMB
HNdY	1,38	44,97	8,71	19,19	9,28	37,18	4,39	10,86	1,22	16,47
HM	0,84	37,82	3,35	7,19	2,78	13,32	25,85	20,85	1,35	48,05
HDM_1	3,24	26,26	10,35	22,77	9,69	42,89	8,92	15,62	3,07	27,61
HDM_3	2,53	24,42	11,46	24,45	11,02	46,93	7,15	17,50	1,47	26,12

menţine constantă, rezultă clar controlul cinetic menţionat.

Analiza produselor de reacţie demonstrează că timpul de contact influenţează într-o măsură redusă reacţia de disproporţionare a toluenului. Pentru intervalul factorului de timp studiat, se constată o creştere a proporţiei de benzen de la 1 la 3% (pe măsură ce timpul de contact creşte). În schimb, în cazul izomerizării mesitilenului, timpul de contact are o influenţă considerabilă. Se remarcă din figura 5 că proporţia de izomer 1,2,4, creşte pe măsură ce factorul de timp creşte. Aceasta denotă că izomerizarea trimetilbenzenilor este un proces mai lent, în plus nu respectă alura curbei din figura 3.

În ceea ce priveşte influenţa raportului dintre reactanţi, ţinînd cont de ponderea fracţiunii C_9 în fondul de hidrocarburi aromatice, s-a urmărit transalchilarea în condiţiile unui exces de toluen. Aşa cum se remarcă din figura 6, o conversie maximă a 1,3,5-trimetilbenzenului se obţine la un raport molar de 3:1 toluen/mesitilen. Excesul de toluen influenţează, mai ales, selectivitatea la izomerii *p*- şi *o*-xilen (fig. 7), ponderea *m*-xilenului rămînînd constantă. Este evident faptul că prin creşterea excesului de toluen reacţia de disproporţionare este favorizată, însă nu în măsura în care se aştepta.

Din analiza produselor de reacţie rezultă o creştere a conţinutului de benzen de la 1,94 la 9,33% (moli). Raportul molar al reactanţilor are o anumită influenţă asupra distribuţiei trimetilbenzenilor nereacţionaţi. Curba din figura 8 prezintă, aproximativ, un minim în zona conversiei maxime, fapt care ar sugera o anumită reactivitate a mezitilenului comparativ cu 1,2,4-trimetilbenzenul.

Aşa cum se cunoaşte, reacţia de transalchilare implică formarea carbocationilor, motiv pentru care catalizatorii acizi sînt cei mai eficienţi. Evident, pornind de la acest aspect, interesează modul în care raportul SiO_2/Al_2O_3 (care determină şi aciditatea mordenitului) poate influenţa procesul de transalchilare. Mordeniţii, avînd rapoarte SiO_2/Al_2O_3 diferite, au fost preparaţi prin extracţia aluminiului din reţea. Aşa cum rezultă din figura 9 activitatea maximă se manifestă la un grad de dealuminizare corespunzînd la $SiO_2/Al_2O_3 = 30$. În consecinţă, se poate afirma că utilizarea mordeniţilor dealuminizaţi într-un eventual proces industrial nu implică grade avansate de dealuminizare. Astfel de mordeniţi prezintă o bună stabilitate a reţelei. După cum era de aşteptat, aciditatea catalizatorului influenţează în primul rînd activitatea şi mai puţin selectivitatea (fig. 10). Distribuţia xilenilor nu este modificată esenţial de raportul SiO_2/Al_2O_3, acesta păstrînd, în principiu, compoziţia la echilibru termodinamic.

Este interesantă compararea mordeniţilor cu un catalizator fajazitic activ în disproporţionarea toluenului HNdY. În tabelul 1 se prezintă compoziţia produselor de reacţie pentru o serie de catalizatori.

Se remarcă faptul că performanţele fajazitului sînt inferioare celor ale mordeniţilor.

În concluzie, se poate arăta că mordeniţii sînt catalizatori activi în reacţia de transalchilare superiori fajaziţilor. Pentru îmbunătăţirea selectivităţii se impun unele modificări ale catalizatorilor. De asemenea, din studiul efectuat, se constată că reacţia de transalchilare poate fi condusă la temperaturi convenabile, circa 375—400°C (comparativ cu disproporţionarea toluenului la xileni în procedeul Tatoray [4], temperatura de reacţie 450—500°C). Conversia maximă în raport cu mesitilen se obţine la raport molar toluen/mesitilen de aproximativ 3. Procesul poate fi condus la un timp de contact destul de redus.

Bibliografie

1. VERDOL, L.A., Oil Gas J., 9, 1969, p. 63.
2. OPREA, S., DUMITRIU E. şi KAYED, Y., Simpozionul de inginerie chimică, Piatra-Neamţ, oct. 1983.
3. ONU, P., GÎNJU, D. şi ABABI, V., Rev. Chim. (Bucureşti), 34, nr. 4, 1983, p. 314.
4. NORIAKI, N., YOICHI, N. şi HIROSHI, T., Bull. Jap. Petr. Inst., 13, nr. 2, 1971, p. 205.

Intrat în redacţie: 28.IX.1984

MIRCEA IOVU
BURHAN AL KAPHAPH
MUZAFFAR IQBAL

N,N'-bis(aminoacetil)-*m*- și *p*-fenilendiamine

C.Z. 547.553.1

S-au efectuat testările farmacodinamice ale N,N'-bis(aminoacetil)-o-fenilendiaminelor, anterior sintetizate, punînd în evidență proprietăți anestezice; s-a trecut și la sinteza izomerilor meta și para prin condensarea* m- *și* p-*N,N'-bis(cloracetilfenilendiaminelor) cu amine secundare. Noile N,N'-bis(aminoacetil)-*m- *și* p-*fenilendiamine, au fost caracterizate fizic. Spectrele în UV, IR și de RMN au confirmat structurile moleculare deduse din ecuațiile reacțiilor de sinteză.

The pharmaco-dynamic tests of the previously synthesized N,N'-bis(aminoacetyl)-o-phenylendiamines were done evidencing anesthetic properties; meta and para isomers were also synthesized by the condensation of* m- *and* p-*N,N'-bis (chloroacetylphenylendiamines) with secondary amines. The new N, N'-bis (aminoacetyl)-*m- *and* p-*phenylendiamines were physically characterized. The UV, IR and MNR spectra confirmed the molecular structure concluded from synthesis reactions equations.

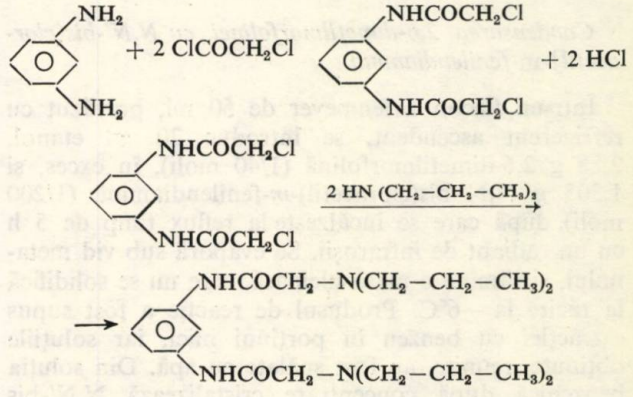
Проводились фармакодинамические испытания ранее синтезированных N, N'-бис(аминоацетил)-о-фенилендиаминов, выявляя их анестезические свойства. Перешли также к синтезу мета и пара изомеров конденсацией и n-N, N'-бис(хлорацетилфенилендиимминов) со вторичными аминами. Новые N, N'-бис(аминоацетил)-м- и п-фенилендиамины были анализированы физическими методами УФ. ИК и ЯМР спектры подвердили молекулярные структуры, выведенные из уравнеий реакций синтеза.

La aminoacetarilidele cu acțiune anestezică, dintre care unele au intrat în terapeutică, ca: 2-(dietilamino) -N-(2,6-dimetilfenil)acetamida, (xilina) [1, 2] și 2-(dietilamino)-N-(2,4,6-trimetilfenil)acetamida [1], s-au adăugat și cîteva N,N'-bis(aminoacetilfenilendiamine, dintre care N,N'-bis(izobutilaminoacetil)-*o*-fenilendiamina este folosită în terapeutică ca anestezic sub denumirea de Ambrostasin [3, 4].

Cercetările anterioare s-au oprit la sinteza N,N'-bis-(dietilaminoacetil)fenilendiaminelor [5, 6] și N,N'-bis(piperidinoacetil)fenilendiaminelor [5—7] (cei trei izomeri *o*-, *m*- și *p*-).

Considerînd că proprietățile anestezice pot fi influențate de natura grupelor amină, au fost sintetizate N,N'-bis(aminoacetil)-*o*-fenilendiamine pornind de la N,N'-bis(cloracetil)-*o*-fenilendiamină și diferite amine secundare aciclice sau ciclice [8].

Întrucît testările farmacodinamice ale N,N'-bis(aminoacetil)-*o*-fenilendiaminelor au pus în evidență proprietăți de anestezice locale, s-a considerat că aceste proprietăți depind și de poziția reciprocă a substituenților de pe nucleul benzenic și s-a trecut la sinteza izomerilor *meta* și *para*. În acest scop, au fost obținute *m*- și *p*-N,N'-bis(cloracetil)fenilendiaminele, care au fost condensate cu dipropilamina, pirolidina, 2-, 3- și 4-metilpiperidina, hexametilenimina, morfolina, 2,6-dimetilmorfolina și fenilpiperazina:



I. Sinteza N,N'-bis(aminoacetil)-*m*- și *p*-fenilendiaminelor

Materiile prime, N,N'-bis(cloracetil)-*m*-fenilendiamina și N,N'-bis(cloracetil)-*p*-fenilendiamina, au fost

Prof. dr. doc. MIRCEA IOVU, Institutul Medico-Farmaceutic-București. Facultatea de Farmacie.
BURHAN AL KAPHAPH, University of Sulahadin, Department of Chemistry — Irak.
MUZAFFAR IQBAL, Case Western Reserve University, Cleveland — S.U.A.

obținute prin tratarea *m*- și *p*-fenilendiaminei cu clorură de cloracetil [5—10] în acid acetic, ca solvent, și în prezența acetatului de sodiu, care are rolul să neutralizeze acidul clorhidric rezultat din reacție [3].

De asemenea, s-a obținut N.N'-bis(cloracetil)-*m*-fenilendiamina, folosind ca materie primă clorhidratul *m*-fenilendiaminei, fapt nemenționat în literatură. *m*-Fenilendiamina, reactiv comercial, este închisă la culoare datorită ușoarei oxidări (la lumină), și, de aceea, se conservă sub formă de clorhidrat.

Condensarea N,N'-bis(cloracetil)-*m*-fenilendiaminei cu aminele secundare, luate în exces, a fost realizată în metanol, cu încălzire la reflux. După 5 h, solventul s-a evaporat la rece sub vid. Reziduul a fost dizolvat în acid clorhidric diluat (*p*H = 6,5) și filtrat. Din filtrat, care conține clorhidratul aminei secundare și diclorhidratul N,N'-bis(aminoacetil)-*m*-fenilendiaminei, s-a precipitat N,N'-bis(aminoacetil)-*m*-fenilendiamina, prin adăugare de amoniac, care s-a separat prin filtrare la presiune redusă. Precipitatul s-a spălat de mai multe ori cu apă, iar după uscare s-a recristalizat din metanol sau etanol.

În cazul condensării cu 2,6-dimetilmorfolină, în urma evaporării se obține un produs lichid, care a fost dizolvat în benzen, iar soluția benzenică a fost spălată cu apă, apoi uscată pe $CaCl_2$. După evaporarea benzenului a cristalizat N,N'-bis(2,6-dimetilmorfolinoacetil)-*m*-fenilendiamina.

Pentru condensarea bis(cloracetil)-*p*-fenilendiaminei cu aminele secundare a fost folosit ca mediu de reacție un amestec de N-metilpirolidonă și metanol, în care bis(cloracetil)-*p*-fenilendiamina este solubilă. După încălzirea la reflux timp de 5 h cu amina secundară și răcire la temperatura camerei, prin adăugare de apă, precipită bis(aminoacetil)-*p*-fenilendiamina, în soluție apoasă rămînînd materiile prime netransformate, intermediarii și N-metilpirolidona. După filtrare, precipitatele au fost încăzite cu etanol la reflux, pentru extracția impurităților solubile în etanol. Nu s-a putut realiza purificarea prin recristalizare, întrucît izomerii *para* sînt foarte puțin solubili în solvenții organici obișnuiți. Puritatea bis(aminoacetil)-*p*-fenilendiaminelor a fost confirmată de analiza elementară cantitativă.

Condensarea 2,6-dimetilmorfolinei cu N,N'-bis(cloracetil)-m-*fenilendiamina*

Într-un flacon Erlenmeyer de 50 ml, prevăzut cu refrigerent ascendent, se introduc 20 ml etanol, 2,88 g 2,6-dimetilmorfolină (1/40 moli), în exces, și 1,305 g N,N'-bis(cloracetil)-*m*-fenilendiamină (1/200 moli), după care se încălzește la reflux timp de 5 h cu un radiant de infraroșii. Se evaporă sub vid metanolul, și rămîne o masă uleioasă, care nu se solidifică la răcire la —6°C. Produsul de reacție a fost supus extracției cu benzen în porțiuni mici, iar soluțiile obținute, reunite, au fost spălate cu apă. Din soluția benzenică după concentrare cristalizează N,N'-bis (2,6-dimetilmorfolino)-*m*-fenilendiamina. Prin filtrare se obțin 1,13 g; randament, 54,16%. După rescristalizare din etanol și apă t.t. = 126—128°C.

Celelalte *N,N'*-bis(aminoacetil)fenilendiamine au fost sintetizate în condiții similare.

Condensarea N-fenilpiperazinei cu N,N'-bis(cloracetil)-m-*fenilendiamina*

Într-un flacon Erelnmyer de 100 ml, prevăzut cu refrigerent ascendent, se introduc 4,56 g *N*-fenilpiperazină (1/40 moli), 1,305 g *N,N'*-bis(cloracetil)-*m*-fenilendiamină (1/200 moli) și 40 ml metanol. Soluția se refluxează timp de 5 h, după care se răcește și se filtrează într-o pîlnie cu masă filtrantă, pe filtru rămînînd produsul de reacție precipitat. Prin spălare cu apă, pe filtru se îndepărtează clorhidratul materiei prime. În final, se spală cu 5 ml amestec de etanol — benzen 1:1 (în volume). Rezultă 1,63 g compus uscat; randament 63,5%. Produsul nu mai conține clor la proba Beilstein. T.t. = 153—155°C.

II. Proprietăți fizice

În tabelele 1 și 2, sînt prezentate formulele de structură, formulele moleculare, rezultatele analizei elementare cantitative și temperaturile de topire ale *N,N'*-bis(aminoacetil)-*m*-fenilendiaminelor și *N,N'*-bis (aminoacetil)-*p*-fenilendiaminelor.

Rezultatele analizei elementare cantitative confirmă formulele moleculare deduse din ecuațiile chimice ale racțiilor de sinteză.

Temperaturile de topire ale *p*-izomerilor sînt mult mai ridicate decît ale *m*-izomerilor.

N,N'-bis(di-*n*-propilaminoacetil)-*m*-fenilendiamina care este lichidă, s-ar putea purifica prin distilare, operație greu de realizat, însă, datorită faptului că moleculele sînt mari; din această cauză nu este inclusă în tabelul 1.

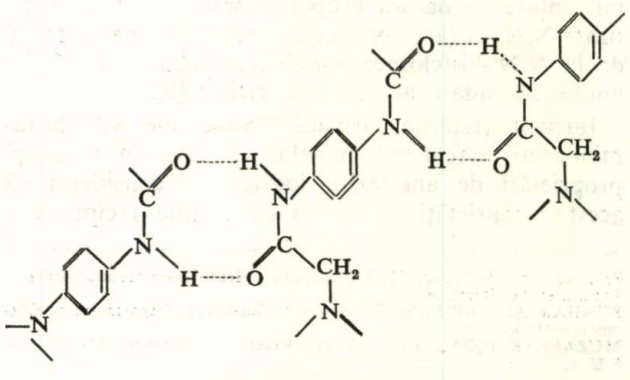
N,N'-bis(aminoacetil)-fenilendiaminele sînt puțin solubile în alcooli inferiori, solubile în *N*-metilpirolidonă, dimetilformamidă și cetone inferioare.

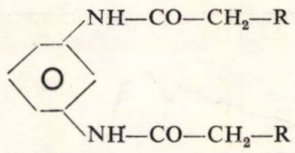
III. Caracterizări spectrale

1. *Spectre de rotație — vibrație*

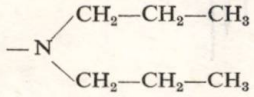
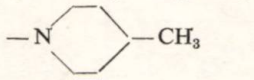
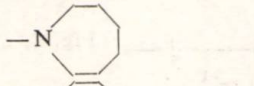
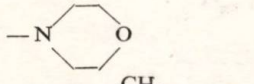
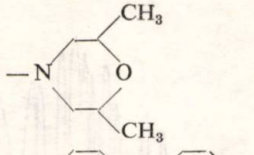
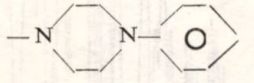
Vibrațiilor de valență ν_{N-H}, din grupele amidă secundară neasociate, le corespunde o bandă de intensitate medie, lată, la 3 420 ± 10 cm^{-1}, iar celor asociate, o bandă intensă și îngustă la 3 220 ± 10 cm^{-1} (fig. 1 și 2).

Asociațiile moleculare ale compușilor derivați de la *m*- și *p*-fenilendiamină se datoresc legăturilor de hidrogen intermoleculare ale grupelor amidă secundară care duc la formarea de polimeri:

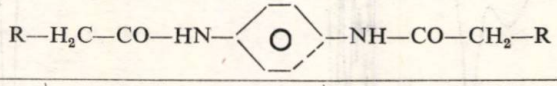


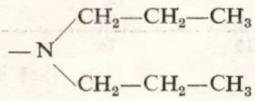
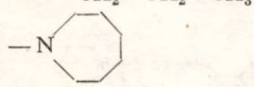
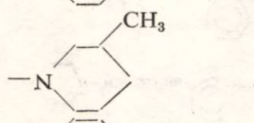
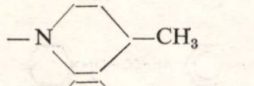
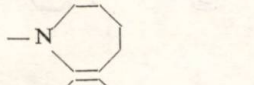
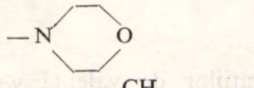
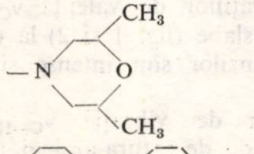
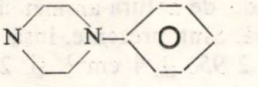


Tabelul 1

Nr. crt.	Formula structurală	Formula moleculară	Analiza elementară C% calc. / găsit	Analiza elementară H% calc. / găsit	Analiza elementară N% calc. / găsit	T.t. °C
1		$C_{22}H_{38}N_4O_2$ 358,44	67,65 / 67,47	9,80 / 9,70	14,33 / 14,21	59
2		$C_{22}H_{34}N_4O_2$ 386,49	68,36 / 68,42	8,86 / 8,98	14,48 / 14,03	98
3		$C_{22}H_{34}N_4O_2$ 386,49	68,36 / 67,85	8,86 / 8,52	14,48 / 14,28	132—134
4		$C_{18}H_{26}N_4Ot$ 367,38	59,65 / 59,47	7,22 / 7,20	15,45 / 15,21	120—121
5		$C_{22}H_{34}N_4O_4$ 418,49	63,13 / 63,58	8,18 / 8,49	13,38 / 13,07	126—128
6		$C_{30}H_{36}N_6O_2$ 512,58	70,29 / 70,09	7,07 / 7,27	16,38 / 15,90	153—155

Tabelul 2



Nr. crt.	Formula structurală	Formula moleculară	Analiza elementară C% calc. / găsit	Analiza elementară H% calc. / găsit	Analiza elementară N% calc. / găsit	T.t. °C
1		$C_{22}H_{38}N_4O_2$ 390,52	67,65 / 67,38	9,80 / 9,56	14,33 / 14,29	107—109
2		$C_{18}H_{26}N_4O_2$ 330,38	65,43 / 65,29	7,93 / 7,88	16,95 / 16,47	161—163
3		$C_{22}H_{34}N_4O_2$ 386,49	68,36 / 68,67	8,86 / 9,07	14,48 / 14,03	138—140
4		$C_{22}H_{34}N_4O_4$ 386,49	68,36 / 67,87	8,86 / 9,27	14,48 / 14,71	205
5		$C_{22}H_{34}N_4O_2$ 386,49	68,36 / 67,82	8,86 / 8,53	14,48 / 14,32	158—162
6		$C_{18}H_{26}N_4O_4$ 362,38	59,65 / 59,05	7,22 / 7,11	15,45 / 15,13	227—229
7		$C_{22}H_{34}N_4O_4$ 418,49	63,13 / 62,78	8,18 / 8,52	13,38 / 12,92	220
8		$C_{30}H_{36}N_6O_2$ 512,58	70,29 / 70,57	7,07 / 7,36	16,38 / 16,02	peste 250°

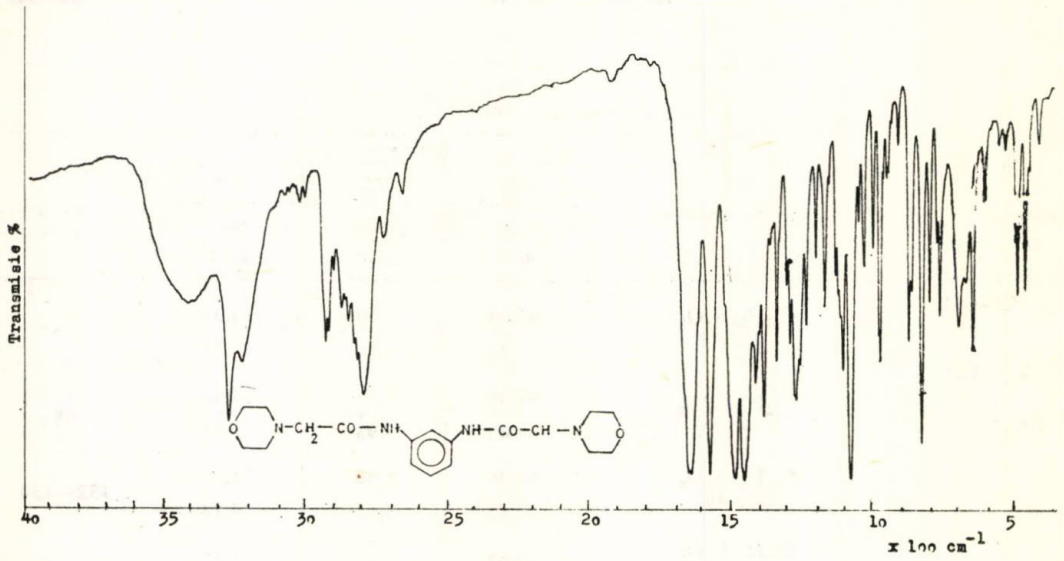


Fig. 1.

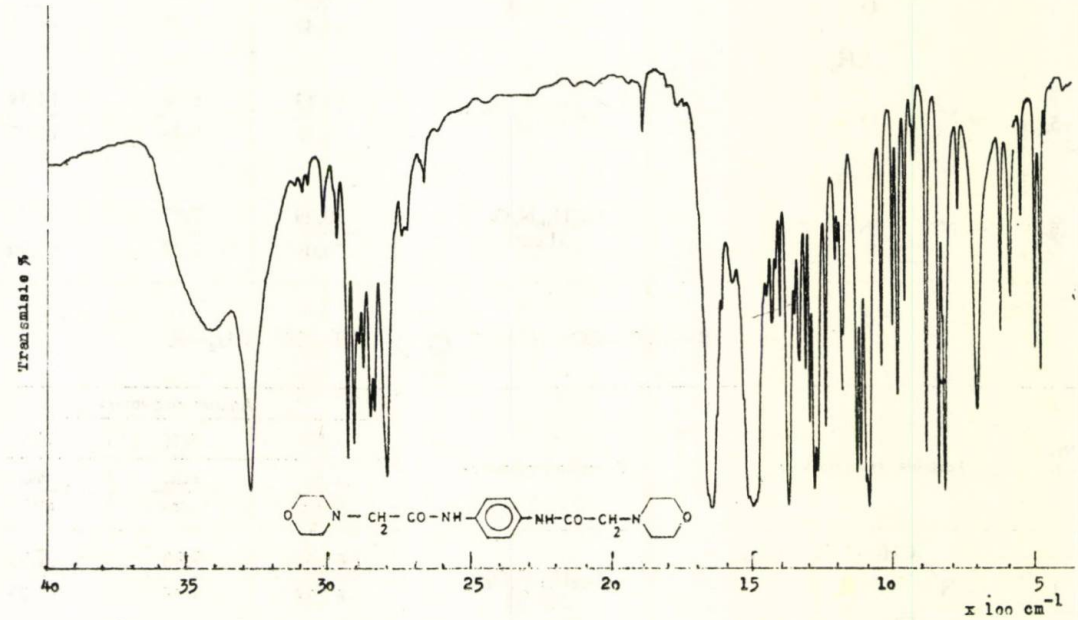
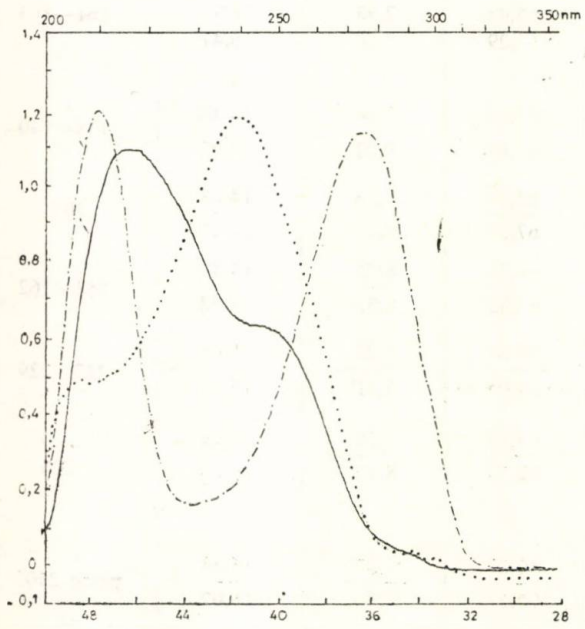


Fig. 2.



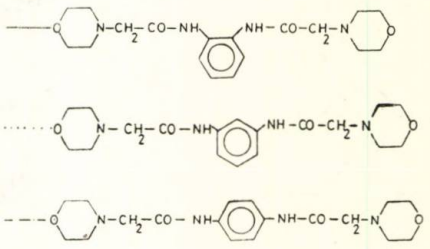


Fig. 3.

Benzile datorate vibraţiilor de valenţă ν_{C-H} din nucleele benzenice sînt slabe (fig. 1 şi 2) la concentraţii la care restul benzilor sînt intense şi foarte intense.

În regiunea benzilor de vibraţie $\nu_{C-H\ alifatic}$, numărul benzilor depinde de natura aminei alifatice folosită ca materie primă. Sînt prezente, însă, la toţi compuşii, benzile de la 2 950 $\pm$ 4 cm^{-1} şi 2 842 $\pm$

3 cm^{-1}, corespunzătoare grupelor CH_2 dintre grupa amidă şi grupa amină.

În spectre, sînt prezente benzi de absorbţie între 1 820 şi 1 700 cm^{-1}, datorate vibraţiilor de valenţă ν_{C-H} din imediata vecinătate a atomilor de azot. De exemplu, în cazul N,N'-bis(morfolinoacetil)-fenilendiaminelor (fig. 1 şi 2), cele două benzi se află la 2 820 cm^{-1} (intensă) şi 2 765 cm^{-1} (slabă), corespunzătoare vibraţiei antisimetrice şi simetrice. Pentru celelalte grupe CH_2 din vecinătatea atomilor de oxigen ai nucleelor morfolinice, au fost atribuite benzile de la 2 930 şi 2 870 cm^{-1}.

Banda amidă I, datorată vibraţiei de valenţă $\nu_{C=O}$ foarte intensă, se află la 1 660 $\pm$ 6 cm^{-1} pentru izomerii *para* (similar ca pentru izomerii *orto* [8]) şi la 1 682 $\pm$ 6 cm^{-1} pentru izomerii *meta*.

Banda amidă II, datorată vibraţiei de deformaţie a legăturilor N—H, de asemenea foarte intensă, se află la 1 515 $\pm$ 5 cm^{-1}. Alături de această bandă se află şi banda corespunzătoare vibraţiei ν_{C-O}, la 1 495 cm^{-1}.

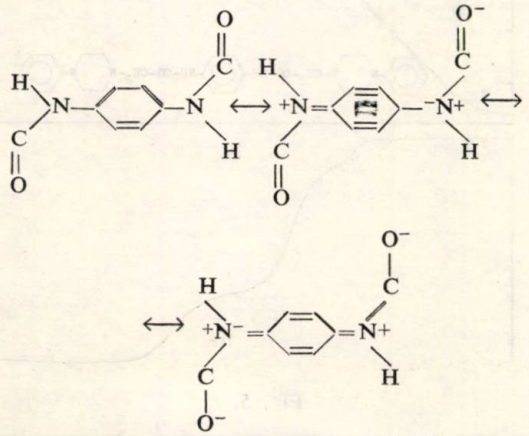
Banda amidă III, datorată vibraţiilor de valenţă ale legăturilor C—N, are o intensitate medie şi se află constant la 1 300 cm^{-1}.

2. *Spectre de excitaţie electronică*

N,N'-bis(aminofenilen)diaminele absorb în ultravioletul de cuarţ, datorită tranziţiilor electronilor π din nucleele benzenice substituite cu două grupe amino acilate. Poziţia reciprocă a acestor grupe influenţează mult valoarea maximelor de absorbţie şi intensitatea benzilor (tabelul 3 şi fig. 3).

Prima bandă de absorbţie este datorată tranziţiilor $\pi \rightarrow \pi^*$ din nucleele benzenice, dar şi tranziţiilor $\pi \rightarrow \pi^*$ ale grupei C=O, amidică, mult deplasată hipsocrom, datorată mezomeriei grupei amidă.

Absorbţia forte intensă de la $\lambda = 267$ nm pentru izomerii *para*, valoare mult mai mare decît pentru izomerii *orto* şi *meta*, se poate explica prin formarea unei structuri de rezonanţă chinoidică, în care electronii *p* ai unui atom de azot se deplasează spre nucleul benzenic, iar electronii *p* ai celuilalt atom de azot se deplasează spre atomul de carbon legat de atomul de oxigen. Deficitul de electroni de la cel de-al doilea atom de azot stabilizează sarcina negativă de la atomul de carbon din *para* faţă de atomul de carbon substituit cu celălalt atom de azot:



Tabelul 3

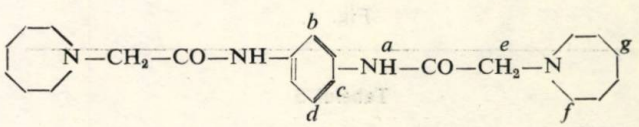
Izomeri	Tipul benzii		
	E_2 λ_{max} nm/ε	B λ_{max} nm/ε	R λ_{max} nm/ε
o	212/30 000	242/12 000	285/800
m	205/5 000	236/11 000	285/1 600
p	209/23 600	267/20 800	294/800

3. *Spectre de rezonanţă magentică protonică*

Spectrele de RMN înregistrate la soluţii în deuterocloroform, folosind ca standard intern tetrametilsilanul şi un aparat de 60 MHz, confirmă structurile moleculare ale bis(aminoacetil)fenilendiaminelor deduse din ecuaţiile chimice ale reacţiilor de sinteză şi din datele spectrometriei în infraroşu şi ultraviolet şi furnizează date suplimentare.

În spectrele de RMN ale compuşilor din această clasă este prezent un semnal la cîmpuri foarte joase, la valori ale lui δ de peste 9 p.p.m., corespunzător protonului legat de azotul amidic, puternic dezecranat de atomul de azot care într-una din structurile-limită deplasează perechea sa de electroni *p* spre atomul de carbon, determinînd apropierea electronilor din legătura N—H, de azot şi dezecranarea protonului. La aceasta se adaugă şi vecinătatea atomului de azot.

Tabelul 4



δ, p.p.m.	Nr. de protoni	Multiplicitate	Atribuire
9,38	2	singlet	*a*
7,93	1	singlet	*b*
7,35	2	dublet	*c*
7,26	1	singlet	*d*
3,10	4	singlet	*e*
2,76	8	multiplet	*f*
1,71	16	singlet	*g*

Cînd substituenţii pe nucleul benzenic se află în poziţie *meta*, ca la bis(perhidroazepinoacetil)-*m*-fenilendiamină (tabelul 4), pentru protonul aflat între cele două grupe amino acetilate puternic, dezecranat de acesta, există un singur semnal (singlet) la $\delta =$ $= 7{,}93$ p.p.m., iar pentru ceilalţi protoni există un dublet centrat la 7,24 p.p.m., datorită cuplajului dintre electronii *c* şi *d*, şi un singlet (la 7,27 p.p.m.,) datorat protonului *d*.

Cei patru spini ai grupelor metilen din nucleele morfolinice alcătuiesc un sistem simetric, cuplajul spinilor ce pot fi consideraţi de tip A_2B_2 ducînd la dispunerea simetrică a liniilor în doi multipleţi, unul

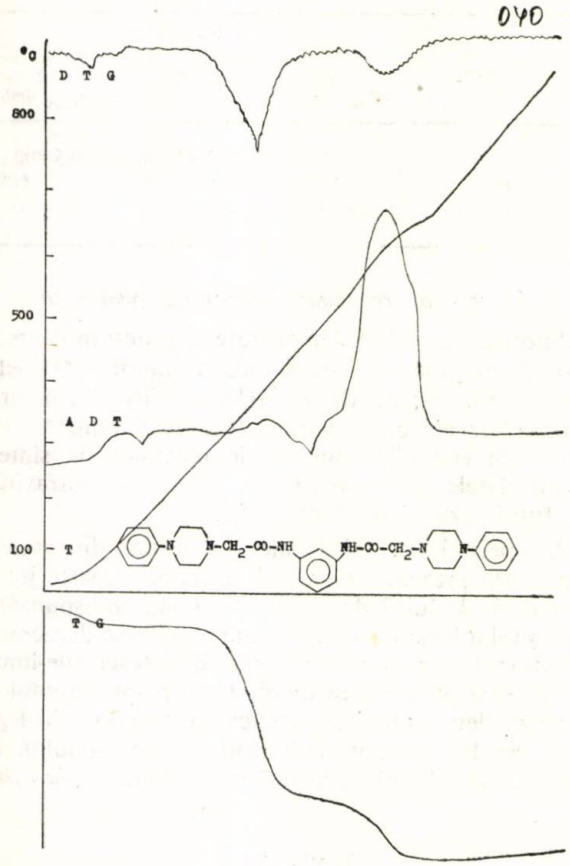
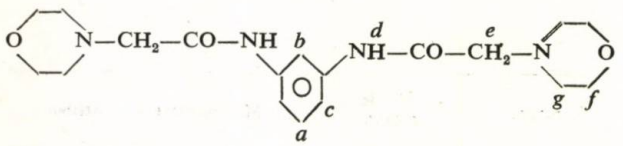


Fig. 4.

Tabelul 5



δ, p.p.m.	Nr. de protoni	Multiplicitate	Atribuire
9,02	2	singlet	*d*
7,88	1	singlet	*a*
7,33—7,28	3	multiplet	*b* + *c*
3,76	8	multiplet	*f*
3,16	4	singlet	*e*
2,60	8	multiplet	*g*

centrat la 3,74 p.p.m., corespunzător protonilor apropiaţi de oxigen, mai dezecranaţi şi altul la 2,60 p.p.m., corespunzător protonilor apropiaţi de azot, mai puţin dezecranaţi.

IV. Analiza termogravimetrică

Pentru cunoaşterea modificărilor conţinutului de căldură şi al maselor, la încălzire, probele au fost studiate cu ajutorul unui derivatograf de tip Paulik-Paulik Erdey. Curbele înregistrate arată că primele modificări sînt datorate unor procese endotermice şi corespund schimbărilor de stare. Valorile temperaturilor de topire determinate cu ajutorul derivatografului coincid cu cele determinate cu ajutorul microscopului cu masă de încălzire de tip Böetius. Ele diferă între izomeri (fig. 4 şi 5).

N,N'-Bis(N-fenilpiperazinoacetil)-*m*-fenilendiamina prezintă un proces endotermic la 155°C, care corespunde temperaturii de topire, în timp ce la izomerul *para* nu există un proces endotermic, fapt ce arată că compusul este infuzibil. În schimb, la izomerul *para* se produce un proces exotermic la 285°C, proces însoţit de o uşoară pierdere în greutate, care lipseşte la ceilalţi izomeri (*o* şi *m*).

O serie de procese endotermice şi exotermice, alternative, se petrec în intervalul de temperatură de 240—400°C, care corespund şi unei accentuate pierderi în greutate, al cărei maxim se află pentru izomerul *orto* la 350°C, iar pentru izomerul *meta* şi *para* la 370°C. Aceste transformări corespund ruperii legăturilor C—N din grupa amidă, care au loc în aer, cu formare de oxizi de azot, aşa cum s-a arătat pentru poliamidele aromatice [11—15].

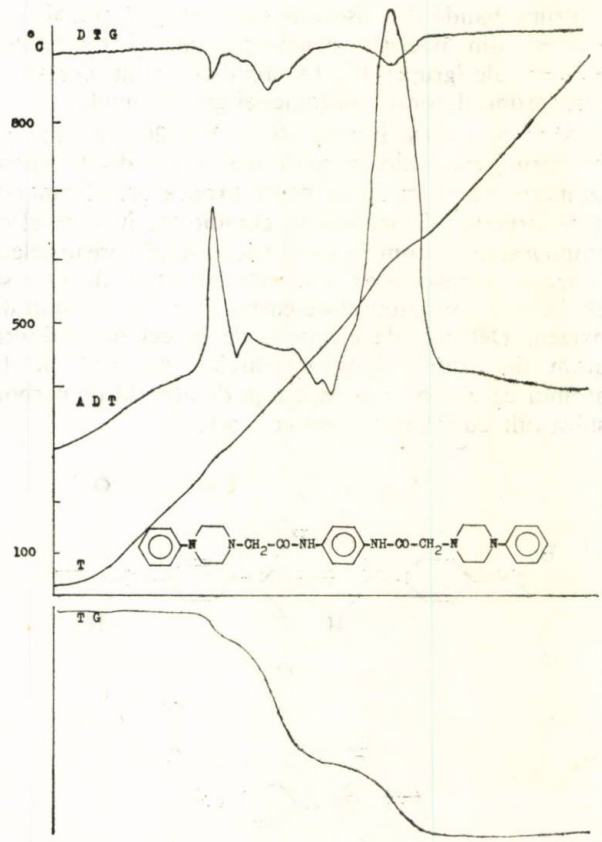


Fig. 5.

Bibliografie

1. NEGWER, M., „Organisch-Chemische Arzneimittel und ihre Synonyma", Academie-Verlag, Berlin, 1978.
2. * * * Ministerul Sănătății, „Produse farmaceutice folosite în practica medicală", Ed. Medicală, București, 1970.
3. TRICERI, S. și GUZZON, V., Il farmaco (Pavia). Ed. Sci., **12**, 1957. p. 954. C.A. **12**, 12211 c, 1958.
4. CERRI, O., BRASCHI, A. și TRICERI, S., Il farmaco (Pavia), **13**, 1958, p. 82.
5. ARORA, K.L., GUPTA, I.S. și GRAIND, K.N., Indian J. Pharm., **12**, 1950, p. 323.
6. KUDRIAȘOVA, N.I., HROMOV-BORISOV, N.V. și MOSKOVSKAIA, I.P., J. Obs. Him., **30**, nr. 10, 1960, p. 3 343.
7. GHEORGHE, S.D. și SCHELL, H.D., Studii și cercetări biochem., **1**, 1958, p. 247.
8. IOVU, M., BURHAN AL KAPHAPH și MUZAFFAR IQBAL, Rev. Chim. (București), **35**, nr. 2, 1984, p. 117.
9. PHEIFFER, P. și SAURE, S., J. Prakt. Chem., **157**, 1941, p. 97. C.A. **35**, 3972[3], 1961.
10. EVERET, P. și ROSS, W.C.J., J. Chem. Soc., 1949, p. 982.
11. ALVINO, W.M.L. și EDELMAN, E., J. Appl. Polym. Sci., **19**, 1975, p. 2 961.
12. DROR, M. și LEVY, M.J., Polym. Sci. Polym. Chem. Ed., **13**, 1975, p. 171.
13. FEDOTOVA, O. YA., GORONHO, D.I. și KORȘAK, V.V., Visokomol. Soedin. A, **16**, 1974, p. 1 228.
14. DODDI, N., J. Polym. Sci. Polym. Chem. Ed., **13**, 1975, p. 2 407.
15. IMAI, Y., UEDA, M. și ISHIMARI, M., J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed., **13**, 1975, p. 1 969.

Intrat în redacție: 21.XII.1984

recenzii

*** Food Industries and the Environment. International Symposium. **Industria alimentară și mediul înconjurător. Simpozion internațional.** Budapesta, Ungaria, 9—11 septembrie 1982. Ed. J. Hallò, Akadèmiai Kiadò, Budapesta 1984, 578 pag.

Comisia Internațională pentru Industria Alimentară și Agricultură, organizație interguvernamentală cu o bogată activitate, a inclus în tematica simpozioanelor privind relația industrie—mediu înconjurător dezbaterea acelor probleme ce se pot reuni sub titlul „Industria alimentară și mediul înconjurător." Simpozionul cu această temă, desfășurat între 9—11 septembrie 1982, a fost organizat de Societatea Ungară de Științe pentru Industrie Alimentară, sub auspiciile Comitetului de Tehnologie Chimică al Academiei Ungare de Științe.

Volumul de față reunește lucrările prezentate de 65 de experți din 25 de țări. Este de subliniat faptul că între participanți, o pondere considerabilă au avut-o reprezentanții unor țări în curs de dezvoltare, cititorul fiind introdus și în probleme ale lumii a treia.

O serie de lucrări tratează problema reziduurilor provenind din industria alimentară din punct de vedere al reutilizării acestora.

Un mare număr de participanți s-au referit, în principal, la aspecte legate de îndepărtarea sau reducerea poluării, propunîndu-se diverse tehnologii. Între problemele actuale dezbătute în cadrul simpozionului s-au numărat și prezentarea unor aspecte legate de activitatea de organizare a protecției mediului la nivel guvernamental, poluarea sonoră și poluarea atmosferică, noi tehnici de recoltare a probelor microbiologice etc. În afara problemelor privind industria alimentară în ansamblul său, lucrările se referă și la unele aspecte caracteristice industriei conservelor, laptelui și cărnii, menținîndu-se același cadru al protecției mediului înconjurător.

Volumul grupează în șase capitole, pe criteriul subiectelor abordate, cele 60 de lucrări prezentate, la care se adaugă două lucrări plenare ce prezintă o serie de considerații privind impactul dintre agricultură și industria alimentară și, respectiv, mediul înconjurător.

Lucrările grupate în primul capitol, „Probleme actuale de interes general", se referă la controlul și epurarea apelor uzate, tratarea și valorificarea nămolurilor. Dintre comunicările prezentate, atrag atenția:

A. Donàth — Jobbàgy (R. P. Ungară) — „Studiul cinetic al procesului de tratare cu nămol activ a apelor uzate". O primă condiție în organizarea și controlul unui proces dat este determinarea corelației dintre diverșii parametri caracteristici procesului, adică elaborarea unui model matematic. Urmărind modelarea procesului de epurare biologică pe ape cu conținut scăzut de substanțe biodegradabile, autorul a utilizat în calcul datele obținute pe o instalație de laborator. Nămolul activ a fost furnizat de o stație de tratare a apelor uzate, ca singură sursă de carbon și azot folosindu-se acid dodecilbenzensulfonic și $(NH_4)H_2PO_4$. Bj. Sivik și B. Hallström (Suedia) — „Recuperarea produșilor secundari din industria alimentară prin intermediul tehnologiilor cu membrană". Pe baza urmăririi unor proprietăți caracteristice simple cum ar fi viscozitatea, fluxul de material prin membrană, precum și a unor parametrii de lucru ca presiunea și viteza de curgere, autorii propun o expresie matematică simplă pentru caracterizarea comportării la filtrare a unor lichide alimentare.

Următoarele șapte lucrări au ca subiect comun o serie de probleme specifice industriei conservelor. Lucrarea „Posibilități de valorificare superioară a materiilor prime din industria conservelor" (J. Ott R. P. Ungară), abordează probleme de mare actualitate dezbătînd alături de unele aspecte privind protecția mediului, problema valorificării superioare a fructelor și a unor resturi animale.

Următorul grup de comunicări are ca trăsături comune preocuparea autorilor atît față de reducerea efectului poluant al apelor reziduale rezultate din industria laptelui, cît și de evaluarea posibilităților de recuperare a unor reziduuri sau produse secundare. Spre exemplificare, se poate cita lucrarea „Utilizarea prin fermentare a lichidelor reziduale din industria alimentară de tipul zerului, la obținerea unor produse speciale, proteine monocelulare și alcool combustibil" (N. Kosaric, A. Wieczorek — Canada). Industria cărnii, titlu sub care sînt grupate următoarele 18 lucrări a stat în atenția participanților, interesul acestora fiind polarizat de problema epurării apelor provenind de la abatoare, precum și recuperarea grăsimilor și a proteinelor din aceste ape reziduale. Lucrarea „Studiu privind purificarea apelor reziduale cu conținut de grăimi și proteine prin coagulare chimică și flotație" (P. Mihàltz, L. Czakò — R. P. Ungară) poate fi citată ca exemplu în acest sens. Următoarele două capitole ale volumului cuprind comunicări ce abordează o serie de probleme specifice altor sectoare ale industriei alimentare (zahăr, amidon, alcool etc.) și, respectiv, poluarea sonoră și olfactivă, cu referire la industria agroalimentară.

Comunicările prezentate dau o imagine asupra tendințelor și rezultatelor în activitatea de protecție a mediului specifică industriei alimentare, volumul adresîndu-se atît specialiștilor din această ramură industrială, cît și cercetătorilor ce lucrează în domeniul gospodăririi apelor.

D. VÎRTOSU

EUGEN PINCOVSCHI
NGÔ CANH TUÂN
MIHAI BELCU
ALEXANDRU ISOPESCU

Apreçierea domeniului de valabilitate a relaţiilor cinetice în cazul procesului de oxidare a bioxidului de sulf

I. Prelucrarea datelor experimentale

C.Z. 542.943.:546.22–31

S-a stabilit o metodologie de corelare a ecuaţiilor cinetice teoretice, deduse din considerarea etapelor de adsorbţie-desorbţie a reactanţilor ca determinante de viteză, cu datele experimentale pentru procesul de conversie a bioxidului de sulf. S-a pus în evidenţă faptul că ordinele parţiale de reacţie sînt în acest caz dependente de temperatură şi de raportul dintre reactanţi.

A methodology for correlation of the theoretical kinetic equations was established considering the reactant absorption-desorption processes as rate-determining steps with the experimental data for the sulphur dioxide oxidation. It was demonstrated that the partial reaction orders are, in this case, variables depending on the temperature and the reactants ratio.

Была установлена методика коррелирования теоретических кинетических уравнений, выведенных на основе этапов адсорбции-десорбции реактантов как определяющих скорость, с экспериментальными уравнениями для процесса превращения двуокиси серы. Выявлялся тот факт, что парциальные степени реакции зависят в этом случае от температуры и соотношения между реактантов.

Pentru caracterizarea proceselor catalitice, au fost propuse numeroase modele elaborate, în marea lor majoritate, pe baza mecanismelor de tip Langmuir — Hinshelwood — Hougen — Wattson (L—H—H—W) [1—3] sau deduse din teoria adsorbţiei pe suprafeţe neomogene, elaborată de Temkin [5—9].

În toate cazurile, forma relaţiei cinetice depinde de etapa determinantă de viteză (adsorbţia, desorbţia sau reacţia chimică pe suprafaţa activă a catalizatorului) [6, 10].

Particularizarea modelelor cinetice de tipul L—H—H—W presupune determinarea coeficienţilor de adsorbţie ai reactanţilor la nivelul suprafeţei active a catalizatorilor, iar în cazul relaţiilor de tip Temkin este necesară determinarea ordinelor parţiale, atît al reacţiei directe, cît şi inverse [2, 11, 12].

Dificultăţile experimentale legate de determinarea coeficienţilor de adsorbţie, respectiv a ordinelor parţiale de reacţie, amplificate de necunoaşterea etapei determinante de viteză, au condus la concluzia că, din punct de vedere practic, este mai adecvată utilizarea relaţiilor empirice care, de regulă, sînt mai simple, acoperă întregul interval investigat şi se obţin cu un efort experimental mai redus. Acest punct de vedere este amplu ilustrat în lucrările lui Buzzi—Ferraris [13].

Prof. dr. ing. EUGEN PINCOVSCHI, ing. MIHAI BELCU şi dr. ing. NGO CANH TUÂN, Institutul Politehnic — Bucureşti. Facultatea de Tehnologie Chimică.
Ing. ALEXANDRU ISOPESCU, Centrul de Calcul al Ministerului Industriei Chimice — Bucureşti.

Relaţiile empirice, deşi satisfăcătoare sub aspect practic, nu oferă informaţii privind natura proceselor care au loc la nivelul suprafeţei catalizatorului.

În ceea ce priveşte modelele teoretice, acestea pot deveni ilustrative şi, deci, utilizabile, numai în măsura în care pot fi particularizate pentru cazul concret analizat, respectiv transformate într-o relaţie cinetică concretă, valabilă în domeniul de lucru considerat [11, 12].

Inexistenţa unor corelaţii directe dintre modelele teoretice şi relaţiile cinetice determinate experimental îngreuiază generalizarea cunoştiinţelor privind procesele catalitice investigate.

În această lucrare se discută o metodă de corelare a modelelor teoretice cu datele experimentale, care permite extinderea ariei de investigaţie a proceselor catalitice.

Metoda este ilustrată considerînd procesul de oxidare a bioxidului de sulf, pentru care autorii au obţinut numeroase date experimentale [14]. Admiţînd drept etape determinante de viteză posibile adsorbţia bioxidului de sulf, desorbţia trioxidului de sulf şi adsorbţia oxigenului pe suprafaţa activă neomogenă a catalizatorului, s-au stabilit modelele teoretice (1) — (3) [6, 11]:

$$W_R = a\frac{dx}{d\tau} = K_1 p_{SO_2}\frac{p_{O_2}^{0,5\alpha}}{p_{SO_3}^{\alpha}} - K_2\frac{p_{SO_3}^{1-\alpha}}{p_{O_2}^{0,5(1-\alpha)}} \quad (1)$$

$$W_R = a\frac{dx}{d\tau} = K_1 p_{SO_2} p_{O_2}^{0,5(1-\alpha)} - K_2 p_{SO_3} p_{O_2}^{-0,5\alpha} \quad (2)$$

$$W_R = a\frac{dx}{d\tau} = K_1 p_{O_2}\left(\frac{p_{SO_2}}{p_{SO_2}}\right)^{2\alpha} - K_2\left(\frac{p_{SO_3}}{p_{SO_1}}\right)^{2(1-\alpha)} \quad (3)$$

în care α reprezintă o fracțiune subunitară, caracterizînd variația căldurii de adsorbție pe suprafața activă a catalizatorului.

Oricare dintre modelele prezentate poate fi adus la o funcție de forma:

$$\ln K_1 = \ln F_1 - f(\alpha)\cdot \ln F_2 \quad (4)$$

în care F_1 și F_2 sînt funcții de presiunile parțiale ale reactanților și gradul de conversie al bioxidului de sulf, termenul F_1 incluzînd viteza de reacție și constanta de echilibru K_p.

Din relația (4) se determină direct valorile lui K_1 și α și, astfel, modelele teoretice generale (1) — (3) devin perfect definite.

Aducerea relațiilor (1) — (3) la forma (4) se face prin transformări simple, după substituirea presiunilor parțiale ale reactanților cu funcții de x, a, b și P, obținîndu-se, respectiv, următoarele expresii echivalente:

$$\frac{dx}{d\tau} = K_1\left(\frac{\sqrt{b-0{,}5\,ax}}{ax}\right)^{\alpha}\left[(1-x) - \frac{x}{K_p\sqrt{b-0{,}5\,ax}}\right] \quad (5)$$

$$\frac{dx}{d\tau} = K_1\left(\sqrt{b-0{,}5\,ax}\right)^{(1-\alpha)}\left[(1-x) - \frac{x}{K_p\sqrt{b-0{,}5\,ax}}\right] \quad (6)$$

$$a\frac{dx}{d\tau} = K_1\left(\frac{1-x}{x}\right)^{2\alpha}\left[(b-0{,}5\,ax) - \frac{1}{K_p^2\left(\frac{1-x}{x}\right)^2}\right] \quad (7)$$

Corelarea datelor experimentale cu ecuațiile teoretice

Datele experimentale primare necesare pentru determinarea ecuației cinetice pe baza modelelor teoretice prezentate se obțin prin metode clasice cunoscute [3, 4]. Aceste date [14], obținute într-un reactor integral, sînt prezentate în tabelele 1 și 2 și în graficul din figura 1. S-a urmărit variația conversiei în funcție de timpul de contact pentru diverse temperaturi de lucru și rapoarte ale reactanților. S-a considerat ca parametru caracteristic al cineticii procesului raportul reactanților, deoarece, la același raport al reactanților, perechile de valori $x - \tau$ au fost practic identice. Pentru a reprezenta variația conversiei în funcție de timpul de contact, au fost stabilite, pentru fiecare set de determinări, valorile numerice ale coeficienților

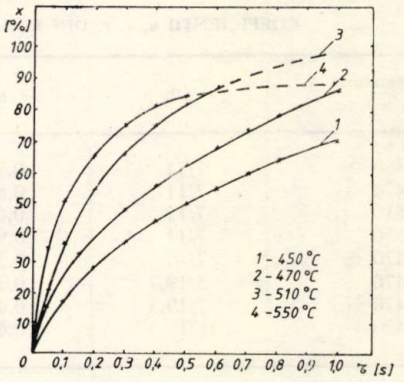


Fig. 1. Variația conversiei bioxidului de sulf în funcție de timpul de contact.

unei ecuații de regresie empirice de forma:

$$x = \frac{x_e}{1 + u\tau v_e s\tau}. \quad (8)$$

Coeficienții u, v și s, determinați prin metoda celor mai mici pătrate, precum și abaterile dintre valorile experimentale și cele calculate cu ecuația (8) sînt prezentate în tabelul 3.

Considerentul care a determinat alegerea unei funcții de forma relației (8) a fost respectarea sensului fizic al procesului, funcția îndeplinind condițiile la limită:

$$x = 0 \quad \text{la} \quad \tau = 0 \quad \text{și} \quad x = x_e \quad \text{la} \quad \tau = \infty,$$

derivata acesteia avînd valori continuu descrescătoare. Încercările efectuate cu polinoame de ordinul 3 sau

Tabelul 1

VARIAȚIA CONVERSIEI ÎN FUNCȚIE DE TIMPUL DE CONTACT ȘI TEMPERATURĂ $a = 7\%$; $b = 11\%$

Temperatura, °C	Timpul de contact, s						
	0,05	0,1	0,2	0,4	0,6	0,8	1,0
	Conversia, x, %						
450	—	16,7	28,1	43,2	54,4	65,2	70,8
470	14,9	—	40,2	55,8	70,1	78,9	86,3
510	20,8	36,8	54,8	75,8	87,1	—	—
550	34,9	51,1	64,9	81,6	—	—	—

Tabelul 2

VARIAȚIA CONVERSIEI ÎN FUNCȚIE DE TIMPUL DE CONTACT ȘI CONCENTRAȚIA REACTANȚILOR; $T = 470$°C

Nr. det.	Compoziție		Timpul de contact, s										
	SO_2 %	O_2	0,02	0,05	0,1	0,2	0,3	0,4	0,5	0,6	0,7	0,8	0,9
			Conversia, x, %										
1	7	19,3	—	20,5	34	47,74	59,65	68	73,5	78,8	—	86	—
2	7	40	20,35	37,2	49	67,93	77,23	84	—	—	—	—	—
3	3,5	20,1	21	37,5	48,83	68	77,09	83,78	—	—	—	—	—
4	5	19,7	15	27,12	42,5	60,09	71	80,8					
5	16	17,5	—	—	19	28,7	35	41,17	47,6	52	54,5	—	58,9

Tabelul 3

COEFICIENȚII u, v, s, DIN ECUAȚIA (9) ȘI ABATERILE FAȚĂ DE DATELE EXPERIMENTALE.

Temperatura, °C	a/b	u	v	s	Abaterea maximă, %	
					superioară	inferioară
450	7/11	0,7967	−0,8164	−0,7426	+1,04	−1,95
470	7/11	0,8577	−0,6409	−1,9124	+3,6	−5,69
510	7/11	0,6179	−0,6232	−4,2091	+6,03	−7,07
550	7/11	0,9209	−0,2668	−7,4286	+3,14	−4,78
470	7/40	0,2204	−0,7342	−2,3082	+2,87	−4,72
470	5/19,7	0,3308	−0,7306	−2,755	+1,74	−2,47
470	7/19,3	0,4289	−0,7391	−1,6524	+2,89	−4,38
420	16/17,5	0,6796	−0,7962	−0,2	+3,5	−2,4

mai mare, cu sau fără termen liber, precum și cu polinoame Spline au dus la derivate ale căror valori au prezentat tendințe de creștere la mijlocul sau sfîrșitul intervalului de variație a conversiei, contrazicînd evoluția reală a procesului.

Prin derivarea și transformarea relației (8), s-a obținut relația dintre viteza de reacție și parametrii procesului sub forma:

$$\frac{dx}{d\tau} = x\left(1 - \frac{x}{x_e}\right)\left(\frac{v}{\tau} + s\right) \qquad (9)$$

După transformarea și logaritmarea relațiilor (5), (6) și (7), au fost introduse perechile de valori $\left(x - \frac{dx}{d\tau}\right)$ calculate cu relația (9), obținîndu-se graficele din figurile 2, 3 și 4.

Pentru o aprofundare a analizei comparative a procesului, a fost generat, cu ajutorul calculatorului, pentru fiecare set de date, cîte un număr de peste 200 de perechi de valori (x — $dx/d\tau$), calculîndu-se valorile exponenților cinetici, cu abaterile-limită, la un nivel de încredere impus ($P = 95\%$), precum și coeficienții de corelație [17]; s-au obținut rezultatele indicate în tabelul 4. Din analiza valorilor obținute, rezultă că modelul care ia în considerație desorbția trioxidului de sulf ca etapă determinantă de viteză nu este valabil în condițiile de lucru menționate, deoarece exponentul cinetic prezintă valori supraunitare sau negative, iar constanta vitezei de reacție scade cu creșterea temperaturii. În ceea ce privește celelalte modele, datele din tabel pun în evidență un alt fenomen, și anume variabilitatea ordinelor cinetice cu parametrii procesului (temperatură și raport al reactanților). Trebuie menționat că, datorită neliniarității perfecte a punctelor experimentale în coordonatele logaritmice transformate, valorile ordinelor cinetice depind și de domeniul de conversie luat în considerație (menținîndu-se, însă, în aproximativ același raport). În tabelul 5 sînt prezentate valorile exponenților cinetici în același interval de conversii, dar pe baza unei generări a perechilor de valori x — $dx/d\tau$ la intervale egale de timp, și nu de conversie. Acest mod de a calcula valorile caracteristice ecuațiilor cinetice în coordonate logaritmice conduce la o pondere mai mare a zonei caracterizate de conversii ridicate.

Concluzii similare au rezultat și prin prelucrarea datelor obținute de alți cercetători [14, 15]. Pe baza datelor experimentale ale lui Hara [4], au fost trasate graficele din figura 5, din care rezultă că modelul caracteristic adsorbției oxigenului ca etapă determinantă de viteză se poate aplica și la temperaturi sub 450°C și conversii de peste 98%, din panta dreptelor obținîndu-se valori ale ordinului cinetic

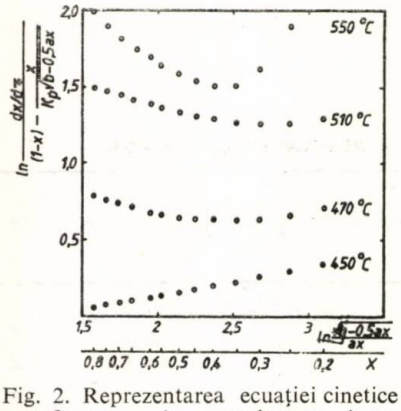


Fig. 2. Reprezentarea ecuației cinetice transformate, în coordonate logaritmice (determinantă de viteză, adsorbția bioxidului de sulf).

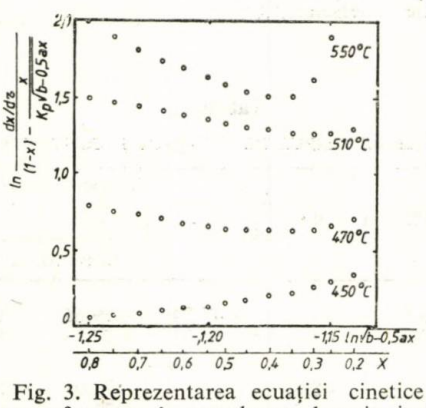


Fig. 3. Reprezentarea ecuației cinetice transformate, în coordonate logaritmice (determinantă de viteză, desorbția trioxidului de sulf).

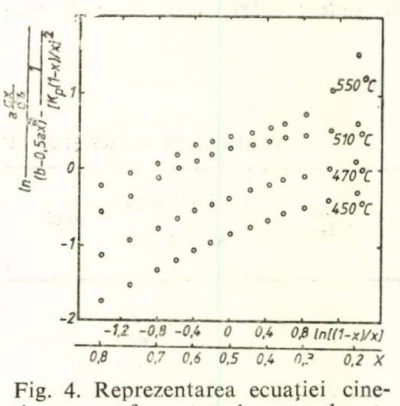


Fig. 4. Reprezentarea ecuației cinetice, transformate, în coordonate logaritmice (determinantă de viteză, adsorbția oxigenului).

Tabelul 4

VALORILE EXPERIMENTALE ALE EXPONENȚILOR CINETICI PENTRU MODELELE TEORETICE CARACTERIZÎND REACȚIA DE OXIDARE A BIOXIDULUI DE SULF (PONDERE UNIFORMĂ A CONVERSIEI)

Temperatura, °C	a, %	b, %	Modelul teoretic											
			adsorbție SO_2				desorbție SO_3				adsorbție O_2			
			$n = \varphi$	abatere la $\mathcal{S} = 95\%$		coef. de corelație	$n = 1 - \alpha$	abatere la $\mathcal{S} = 95\%$		coef. de corelație	$n = 2$	abatere la $\mathcal{S} = 95\%$		Coef. de corelație
				val. abs.	%			val. abs.	%			val. abs.	%	
450	7	11	0,211	0,003	1,4	0,996	2,972	0,173	5,9	0,930	0,593	0,024	4,0	0,965
470	7	11	0,090	0,023	25,6	0,509	0,530	0,196	37	0,196	0,514	0,020	3,9	0,967
510	7	11	0,024	0,025	104	0,139	0,511	0,401	78,5	0,189	0,469	0,020	4,3	0,964
550	7	11	1,036	0,138	13,5	0,763	11,797	3,081	26,1	0,516	1,019	0,080	7,9	0,894
470	7	40	0,565	0,007	1,2	0,997	32,514	1,275	3,9	0,966	0,824	0,018	2,2	0,990
470	5	19,7	0,300	0,007	2,3	0,986	10,886	0,874	8,0	0,878	0,675	0,019	2,8	0,982
470	7	19,3	0,337	0,005	1,5	0,995	8,595	0,586	6,8	0,907	0,788	0,019	2,4	0,982
470	16	17,5	0,705	0,026	3,7	0,969	7,179	0,119	1,7	0,994	0,863	0,066	7,6	0,980

Tabelul 5

VALORILE EXPERIMENTALE ALE EXPONENȚILOR CINETICI PENTRU MODELELE TEORETICE CARACTERIZÎND REACȚIA DE OXIDARE A BIOXIDULUI DE SULF (PONDERE PROPORȚIONALĂ CU INVERSUL VITEZEI DE REACȚIE).

Temperatura, °C,	a, %	b, %	Modelul teoretic											
			adsorbție SO_2				desorbție SO_3				adsorbție O_2			
			$n = \alpha$	abatere la $\mathcal{S} = 95\%$		coef. de corelație	$n = 1 - \alpha$	abatere la $\mathcal{S} = 95\%$		coef. de corelație	$n = 2\alpha$	abatere la $\mathcal{S} = 95\%$		coef. de corelație
				val. abs.	%			val. abs.	%			val. abs.	%	
450	7	11	0,227	0,006	2,6	0,980	2,509	0,084	3,3	0,968	0,794	0,023	2,9	0,976
470	7	11	−0,026	0,012	46,2	−0,198	−0,681	0,127	18,7	−0,451	0,664	0,016	2,4	0,968
510	7	11	−0,092	0,018	19,5	−0,531	−1,587	0,172	10,8	−0,741	0,598	0,020	3,3	0,963
550	7	11	−0,311	0,062	19,9	−0,470	−4,578	0,602	13,1	−0,628	0,534	0,014	2,6	0,970
470	7	40	0,631	0,010	1,6	0,092	26,235	0,628	2,4	0,982	0,986	0,014	1,4	0,993
470	5	19,7	0,274	0,006	2,2	0,984	7,726	0,476	6,2	0,897	0,84	0,019	2,3	0,984
470	7	19,3	0,320	0,004	1,2	0,993	6,126	0,239	3,9	0,943	0,863	0,016	1,9	0,986
470	16	17,5	0,974	0,021	2,2	0,970	6,643	0,031	0,47	0,999	1,084	0,012	1,1	0,992

$n = 2\alpha$ variind între 0,38 și 0,98. Calderbank [14] indică pentru reacția de oxidare a bioxidului de sulf la diverse temperaturi exponenți cuprinși între 0,35 și 0,56, într-o relație cinetică de forma:

$$W_R = K_1 p_{SO_2}^{n_1} \cdot p_{O_2}^{n_2} \qquad (10)$$

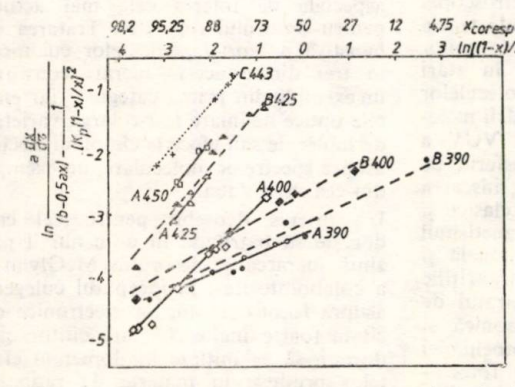


Fig. 5. Reprezentarea în coordonate logaritmice transformate a datelor cinetice obținute de Hara [4].

Concluzii

A fost elaborată o metodologie de prelucrare a datelor experimentale obținute în studiul proceselor catalitice. Metoda are un grad ridicat de generalitate, fiind aplicabilă la orice proces catalitic pentru care se pot stabili ecuații teoretice prin considerarea uneia dintre etapele elementare de adsorbție — desorbție a reactanților ca fiind determinantă de viteză.

Aplicarea acestei metodologii la procesul de oxidare a bioxidului de sulf a demonstrat că procesul de desorbție a trioxidului de sulf nu constituie etapa determinantă de viteză. De asemenea, a fost pus în evidență faptul că exponenții cinetici, caracteristici celorlalte modele, nu au valori constante, acestea variind în funcție de temperatură, raportul reactanților și domeniul de conversie luat în studiu. Rezultă că ecuațiile cinetice „clasice" cu exponenții constanți, așa cum au fost propuse de Boreskov, Eklund ș.a., constituie cazuri particulare, valabile la temperatura la care s-au efectuat determinările. Extinderea la întregul domeniu de temperaturi a ordinelor cinetice sau medierea acestora trebuie acceptată cu prudență.

Simboluri

a — concentrația SO_2, în funcții molare.
b — concentrația O_2, în funcții molare
c — concentrație, în % vol.
F_1, F_2 — funcție de parametrii procesului (în relația 4)
K_1, K_2 — constantă de viteză a reacției directe, respectiv inverse
K_p — constanta de echilibru
n — ordin de reacție
P — presiune totală
$\mathcal{S}$ — nivel de încredere impus
p_i — presiunile parțiale ale reactanților
u, v, s, — coeficienți în realațiile empirice (8), (9)
W_R — viteza de reacție
x, x_e — conversia curentă, respectiv la echilibru
α — coeficient, avînd semnificația unei fracțiuni din variația căldurii de adsorbție pe suprafața activă a catalizatorului.
τ — timp, s.

Bibliografie

1. HOUGEN, A.O. și WATSON, M.K., „Chemical Process Principles", Part. III, John Wiley and Sons, Inc., New-York, 1966.
2. DAVIDSON, B. și THODOS, G., AIChE J., 10, 1964, p. 568.
3. TRAINA, F., CUCCHETTO, M., CAPPELLI, A., COLLINA, A. și DENTE, M., Chim. Ind., 52, 1970, p. 329.
4. HARA, H., Annales du Génie Chim., Congres Intern. du Soufre, Toulouse, 1967, p. 187.
5. TEMKIN, M.I., „Heteroghennîi cataliz.", Izd. AN SSSR, U.R.S.S. 1949.
6. BORESKOV, G.K., „Kataliz v proizvodstve sernoi kisloti", Ed. Goshimizdat, 1954, U.R.S.S.
7. WEYCHERT, S., Intern. Chem. Engng., 9, 1969, p. 396.
8. OSTROVSKI, V.E. și TEMKIN, M.I., Kinetika i Kataliz., 12, 1971, p. 1 070.
9. TEMKIN, M.I., Intern. Chem. Engng., 16, 1976, p. 264.
10. PINCOVSCHI, E., Rev. Chim., 22, 1971, p. 665.
11. PINCOVSCHI, E., Rev. Chim., 28, 1977, p. 332.
12. EKLUND, R.B., „The Rate of Oxidation of Sulfur Dioxide with a Commercial Vanadium Catalyst", Almqvist, Uppsala, 1956.
13. BUZZI-FERRARIS, G., DONATI, G., TRAINA, F. și CARRA, S., Chem. Eng. Sci., 29, 1974, 1621.
14. NGÔ CANH TUÂN, Conversia bioxidului de sulf pe catalizatori de vanadiu cu suport termostabil. Teză de doctorat, Institutul Politehnic — București, 1980.
15. MICHALEK, J. și VOSOLSOBC, J., Chem. Prum., 17/42, nr. 10, 1967, p. 527.
16. CALDERBANK, P., J. Appl. Chem., 2, nr. 9, 1952, p. 482.
17. RUMȘISKI, L.Z., „Prelucrarea matematică a datelor experimentale — Îndrumar", Ed. Tehnică, București, 1974.

Intrat în redacție: 3.V.1985

recenzii

* * * Photophysics and Photochemistry in the Vacuum Ultraviolet. **Fotofizica și fotochimia în ultravioletul de vid.** Editori: S. P. McGLYNN, G. L. FINDLEY și R. H. HUEBNER D., Reidel Publ. Comp., Dordrecht-Boston-Lancaster, 1985, 959 pag.

În 1982 a avut loc la Lake Geneva (Wisconsin, S.U.A.) o reuniune științifică cu tema „Fotofizică și fotochimie în ultravioletul de vid", organizată de Institutul de Studii Avansate (ASI) al NATO. Aceasta a fost cea de-a treia reuniune organizată de acest institut cu tematica generală a transformărilor fizice și chimice pe care moleculele și atomii le pot suferi în urma absorbției radiațiilor UV foarte energetice (peste 6 eV).

La acestea se adaugă numeroase alte manifestări științifice și publicații care apar în ultimii cîțiva ani în acest domeniu al interacțiunii dintre radiația UV de vid (VUV) și materie.

Această atenție susținută de care se bucură domeniul se datorește, desigur, unor merite care au atras încă de multă vreme preocupările oamenilor de știință, dar care nu au putut fi însă puse în valoare decît recent, datorită unor progrese teoretice și tehnice realizate în ultimul timp (elaborarea teoriei „defectelor cuantice", referitoare la tranzițiile cuantice discret-continuu, și, respectiv, apariția în laboratoare a unor radiații VUV strict monocromatice cum ar fi radiația sincrotronică sau laserul VUV). Radiațiile electromagnetice cu energii cuprinse între cele ale radiațiilor vizibile și UV și ale radiațiilor X pot provoca fenomene interesante, atît fizice cît și chimice, printre care se pot menționa fotoionizarea moleculelor mici și crearea anumitor stări ionice negative, realizarea transferului de excitoni și, deci, de energie în izolatori, inducerea anumitor reacții fotochimice care necesită energii înalte (ca în cazul alcoolilor saturați, al eterilor cu lanț deschis și al altor compuși organici) etc. La acestea se pot adăuga, desigur, diferite tehnici de cercetare a structurii compușilor bazate pe radiația VUV, cum ar fi spectroscopia cu laser VUV sau dicroismul circular în domeniul VUV. Astfel, fotofizica și fotochimia în VUV constituie un domeniu de graniță între fizică și chimie și reuniunea din 1982 a ASI a fost organizată tocmai cu scopul de a strînge conlucrarea dintre fizicieni și chimiști în elucidarea și punerea în valoare a unor fenomene de acest fel, de a unifica limbajul acestora și de a prezenta tehnicile experimentale și teoretice puse la punct de fiecare parte, succesele și chiar eșecurile lor.

Cartea recenzată reflectă în mare măsură dezbaterile acestei reuniuni a ASI. Ea întruneste principalele lucrări prezentate, grupate în secțiuni ca: fotofizica stărilor excitate foarte înalte și metodica studierii acestora, optica neliniară și spectroscopia cu laser în VUV, ionizarea multifononică a atomilor și moleculelor, spectroscopia de impact electronic, elemente de teoria „defectelor cuantice", stările ionilor negativi, procese de relaxare în stări supraexcitate și ionice ale moleculelor poliatomice, dinamica fotoionizării moleculelor mici, spectroscopia în VUV a dimerilor van der Waals, transferul de energie prin excitoni în izolatori, mișcarea ordonată și haotică în sisteme clasice și cuantice, aspecte noi în diamagnetismul atomic, spectroscopia perturbațională și de dicroism circular în VUV, tranzițiile Rydberg ale electronilor din stratul de valență, spectroscopia multifononică și aportul acesteia la înțelegerea fotochimiei neliniare, corelații în reacțiile fotochimice organice, fotochimia alcoolilor saturați și a eterilor cu lanț deschis, fotoliza eterilor ciclici în fază lichiă etc. În ansamblu, volumul oferă o imagine generală asupra stării actuale a acestei științe de graniță care este „fotofizica-fotochimia" (care încă n-a primit o denumire mai succintă, ca alte științe de graniță). Această știință, aflată încă în stadiu incipient, deși ramurile din care provine au tradiții vechi și solid fundamentate, oferă civilizației atît posibilități tehnologice deosebit de interesante — de la noi surse de energie la producerea dirijată a unor compuși cu proprietăți dorite în domeniul microelectronicii sau al polimerilor — cît și o înțelegere mai profundă, la nivel fundamental, a unor fenomene cuantice care au loc în domeniul radiațiilor VUV. Lucrarea poate fi utilă oricărui chimist care este interesat de noile aspecte ale fotochimiei care promit un progres, fie acesta teoretic sau practic.

Pe de altă parte, cartea poate fi consultată selectiv, pe domenii de interese. Atît un teoretician, cît și un experimentator poate găsi printre lucrările publicate pe aceea care îl poate pune la curent cu aspectele de interes cele mai actuale pentru domeniul respectiv. Tratarea exhaustivă a teoriei „defectelor cuantice" în trei dintre aceste lucrări constituie un exemplu din prima categorie, iar efectele optice neliniare într-o largă varietate de molecule sau efectele cîmpului electric asupra spectrelor moleculare, un exemplu din cea de-a doua.

Un interes deosebit pentru cel care dorește să pătrundă în domeniu îl prezintă lucrarea profesorului McGlynn și a colaboratorilor, la începutul culegerii, asupra fotofizicii stărilor electronice excitate foarte înalte. Oricare cititor care dorește să se inițieze în domeniul efectelor produse în materie de radiațiile VUV trebuie să treacă mai întîi prin studiul atent al acestui capitol.

A. BUTUCELEA

NICU DULĂMIȚĂ

Studiul proprietăților fizico-chimice ale aluminelor promotate cu dioxizi metalici

X. Caracterizarea unor alumine și sisteme $Al_2O_3-CeO_2$ preparate în prezență de etandiol

C.Z.: 661.862.22.(03).

S-a studiat efectul etandiolului, temperaturii mediului de precipitare și al concentrației în CeO_2 asupra formării hidroxizilor de aluminiu și ceriu. Comparativ, s-au caracterizat aluminele și sistemele $Al_2O_3-CeO_2$ obținute în aceleași condiții, folosind analiza termică, difracția cu raze X, spectrometria în IR, determinări de textură și microscopie electronică, pentru a pune în evidență modificări în structura cristalină, textura și geometria porilor acestor solide. Etandiolul produce modificări în distribuția mărimii porilor și în procesele de descompunere termică; temperatura mediului de reacție crește gradul de cristalizare al hidroxizilor precursori: ionul ceric determină modificări structurale și texturale în sistemele $Al_2O_3-CeO_2$.

The paper investigates the effect of ethandiole, of the precipitation temperature of the medium and of the CeO_2 concentration on the formation of alluminium and cerium hydroxides. The alumin as and the $Al_2O_3-CeO_2$ systems were comparatively characterized by thermal analysis, X-ray diffraction, IR spectrometry, texture determinations and electronic microscopy in order to make evident modifications in the crystalline structure, in the texture and geometry of these solid pores. The ethandiole induces modifications in the distribution of pores size and in the thermal decomposition processes; the temperature of the reaction medium increases the crystallization degree of previous hydroxides; the ceric ion determines structural modifications in the $Al_2O_3-CeO_2$ systems.

Был изучен эффект этандиола, температуры среды осаждения и концентрации CeO_2 на образование гидроокисей алюминия и церия. Были охарактеризованы окись алюминия и системы $Al_2O_3-CeO_2$, полученные в одних и тех же условиях, с помощью термического анализа, дифракции рентгеновских лучей, ИК спектроскопии, определением текстуры и электронной микроскопией для того, чтобы выявить изменения в кристаллической структуре, текстуре и геометрии пор. Этандиол ведет к изменению распределения размеров пор и процессов термического разложения; температура реакционной среды ведет к повышению степени кристаллизации промежуточных гидроокисей; ион церия определяет стуктурные и текстурные модификации в системах $Al_2O_3-CeO_2$.

Proprietățile structurale, texturale și catalitice ale aluminei și sistemelor $Al_2O_3-CeO_2$ depind în mare măsură de geneza lor, în care hidroxizii precursori au un rol determinant [1—3].

Formarea hidroxizilor de aluminiu și ceriu este influențată de o serie de factori [4] care intervin în procesul de precipitare, și anume:

— concentrația și ordinea de introducere a reactanților [1];

— *p*H-ul mediului, temperatura și timpul de maturare [3];

— adaosul de compuși organici în soluție (înainte sau în timpul precipitării) și în mediul de maturare [4—9] etc.

Compușii organici, care se introduc în mediul de formare a hidroxizilor precursori, produc scăderea constantei dielectrice și modificarea tensiunii superficiale a mediului, cu efect asupra evoluției speciilor cristalografice și texturii solidului [10].

Prin introducere de etandiol în soluție, înainte de a începe precipitarea, și prin variația temperaturii mediului, cînd ceilalți factori rămîn neschimbați, se produc modificări în structura și porozitatea hidroxizilor precursori. Oxizii corespunzători se obțin prin calcinarea în condiții controlate a acestora.

În lucrarea [11] s-au studiat aciditatea și natura protonilor superficiali în funcție de condițiile de preparare, compoziție și temperatura de tratare termică. Protonii superficiali sînt legați în mod diferit pe suprafața solidului oxidic, comportîndu-se ca un acid polibazic foarte slab [12].

În această lucrare, se caracterizează alumina și sistemele $Al_2O_3-CeO_2$ folosind analiza termică, difracția cu raze X, spectrometria în infraroșu, determinări de textură și microscopie electronică, cu scopul

Dr. chim. NICU DULĂMIȚĂ, Universitatea din Cluj-Napoca. Facultatea de Tehnologie Chimică.

Tabelul 1

COMPOZIȚIA CHIMICĂ ȘI NUMĂRUL DE UNDĂ ÎN SPECTRUL ÎN IR AL SISTEMELOR OXIDICE, TRATATE TERMIC LA 400°C

Codul probei	Compoziția, %		Numărul de undă, cm^{-1}					
	Al_2O_3	CeO_2						
F-1	100	0	610	800	—	1 390	1 640	3 465
F-3	94	6	600	800	1 355	1 535	1 650	3 470
F-5	90	10	590	790	—	—	1 650	3 440
F-6	77	23	595	790	—	1 070	1 640	3 470
F-7	70	30	595	790	—	1 540	1 640	3 470
G-1	100	0	595	800	1 060	1 540	1 640	3 480
G-3	94	6	605	800	—	—	1 640	3 470
G-5	90	10	600	790	—	1 080	1 640	3 420
G-6	77	23	590	800	—	1 080	1 640	3 480
G-7	70	30	590	790	—	1 080	1 640	3 480
I-1	100	0	600	790	920	1 080	1 640	3 480
I-3	94	6	600	780	920	1 065	1 640	3 480
I-5	90	10	600	790	—	1 080	1 640	3 460
I-6	77	23	—	—	920	1 080	1 640	3 470
I-7	70	30	—	790	—	1.080	1 640	3 470

de a se pune în evidență modificări în structura, textura și geometria porilor solidului ca rezultat al influenței condițiilor de preparare.

Partea experimentală

1. *Prepararea sistemelor oxidice*

Ca materii prime s-au folosit: azotat de aluminiu cristalizat, $Al(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$, azotat de ceriu (IV) și amoniu, $(NH_4)_2[Ce(NO_3)_6] \cdot 1{,}5H_2O$, soluție de amoniac 25% și etandiol.

În condiții diferite s-au preparat, prin coprecipitare omogenă, trei serii de sisteme $Al(OH)_3—Ce(OH)_4$ cu aceeași compoziție chimică (tabelul 1). Pentru toate cazurile, s-a calculat cantitatea de amoniac necesară, astfel încît să se asigure formarea hidroxizilor de aluminiu și ceriu la *p*H constant de 9,5. Amoniacul necesar se introduce într-un reactor Symax, prevăzut cu agitator și serpentină interioară, în care se diluează cu apă pînă la un volum de 10 l. Soluția se agită cu viteză constantă și se termostatează la temperatura stabilită. În aceasta se adaugă soluția cationilor în picături, timp de 30 min, după care se continuă amestecarea suspensiei încă 2 h. Precipitatele obținute se separă, se spală cu o soluție apoasă de etanol 5% și se usucă la 70—80°C pînă la formarea unei paste vîscoase, care se prelucrează sub formă de extrudate cu diametrul de 3 mm. Extrudatele se usucă în etuvă, la 100—105°C, timp de 24—29 h. Etandiolul adsorbit de precipitate se elimină prin spălare și calcinare în curent de aer. Pentru studiu, probele s-au supus tratamentului termic în aer, la temperatura corespunzătoare timp de 4 h.

În procesul de precipitare s-au modificat temperatura și mediul de reacție în felul următor:

— în prima serie de sisteme, notată cu F, hidroxizii s-au obținut la temperatura de 20—24°C și în absența etandiolului;

— în a doua serie de sisteme, notată cu G, s-a menținut temperatura la 20—24°C, dar s-a adăugat 10% etandiol;

— în a treia serie de sisteme, notată cu I, s-a modificat temperatura la 48—53°C, avînd în soluție 10% etandiol.

Etandiolul, substanță tensioactivă neionică, reduce constanta dielectrică a soluției, pătrunde în masa de precipitat, producînd modificări în structura porilor și în procesele de descompunere termică a hidroxizilor.

2. *Metode de studiu*

În lucrarea [3] s-a indicat modul de efectuare și interpretare a datelor obținute prin analiză termică, determinări de textură, difracție cu raze X și caracterizarea structurii superficiale a sistemelor $Al_2O_3—CeO_2$ cu ajutorul spectrometriei în infraroșu.

Probe de oxizi s-au studiat la microscopul electronic tip B.S. 613 TESLA pe replici obținute prin tehnica depunerii din suspensie a solidului pe o riglă-suport. În prealabil, pulberile de hidroxizi s-au supus tratamentului termic la 550°C. Din fiecare probă s-a luat cîte 0,1 g și s-a introdus într-un tubușor de sticlă, în care se găseau 5 cm^3 apă. Suspensia obținută s-a agitat puternic, și cu o pipetă specială s-a luat o picătură, care s-a depus pe grila suport.

Rezultate și discuții

Influența etandiolului, a temperaturii mediului de precipitare și ionului ceric asupra sistemelor $Al_2O_3—CeO_2$ se discută comparativ cu alumina preparată în fiecare serie.

În figura 1 se arată variația raportului molar H_2O/Al_2O_3 și pierderea de masă cu temperatura pentru hidroxizii de aluminiu F-1, G-1 și I-1. În calculul raportului molar H_2O/Al_2O_3 nu s-a luat în considerare apa eliminată sub 140°C. Dependent de condițiile preparării, valorile acestui raport sînt: 3,31 la F-1, 3,28 la G-1 și 1,77 la I-1. Între 320 și 380°C acest raport are valoarea unu, indicînd prezența modificării cristaline a AlOOH.

Procesul de descompunere termică are loc cu modificare de masă la 140 și 320°C în cazul probelor F-1 și G-1.

Sub acțiunea simultană a etandiolului și a temperaturii mediului de precipitare, hidroxidul de aluminiu I-1 suferă un proces de cristalizare avansată, deoarece se descompune termic cu modificare de masă la 140, 300 și 475°C. Un vîrf exotermic la 220°C la G-1 și, respectiv, la 280°C la I-1 indică eliminarea etandiolului reținut în pori sau legat coordinativ de ionii Al^{3+} și Ce^{4+}.

Sistemele de hidroxizi de aluminiu și ceriu se descompun termic în aceleași etape (fig. 2) ca și hidroxidul de aluminiu precursor (fig. 1), cu unele deosebiri. Etandiolul rămas în pori se elimină la 240°C (fig. 2, *b*, *c*), la seriile G și I, vîrful exotermic din F-3 (fig. 2, *a*) corespunde röntgenografic unor urme de δ-Al_2O_3 în η și γ-Al_2O_3. În seria I (fig. 2, c) vîrful endotermic de la 300°C se pune în evidență la concentrații mai mari de 10% CeO_2 (probele I-6 și I-7), iar procesele de transformare de la 300 și 460°C în I-6 sînt de aceeași natură, întrucît vîrfurile corespunzătoare lor au aceeași înălțime. Comparativ cu I-1, vîrful endotermic de la 475°C se deplasează spre temperaturi mai joase, cuprinse între 440 și 460°C, proporțional cu concentrația în CeO_2.

Procesul de descompunere termică are loc printr-un mecanism de distrucție completă a hidroxizilor precursori, cu formarea unor faze de tranziție stabile. Reacția se propagă pornind de la nuclee de produs de reacție care apar pe suprafața reactantului. Viteza globală a procesului este influențată de numărul și suprafața acestor nuclee superficiale. Asemenea nuclee formează germeni, a căror dimensiune critică este legată de învingerea barierei de potențial după care creșterea lor devine spontană.

Difracția cu raze X a probelor uscate la 140°C a dovedit că hidroxidul de aluminiu precursor (tabelul 2) este format dintr-un amestec de baierit, boehmit, pseudoboehmit și masă amorfă în cantități variabile. Liniile de difracție 1, 2, 3, 5, 7, 8, 9 și 13 în F-1 corespund ca poziție cu liniile baieritului, cu deosebirea că liniile 3, 7 și 8 nu coincid ca intensitate, iar cele notate cu 3, 8 și 13 se regăsesc și la boehmit. Linia cu distanță interplanetară $d = 2{,}10$ Å, la boehmit, este media liniilor 2,06 și 2,14 Å [13], pe cînd linia 6

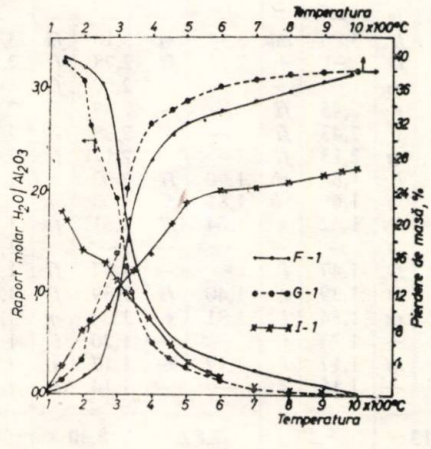


Fig. 1. Raportul molar H_2O/Al_2O_3 și pierderea de masă în funcție de temperatură.

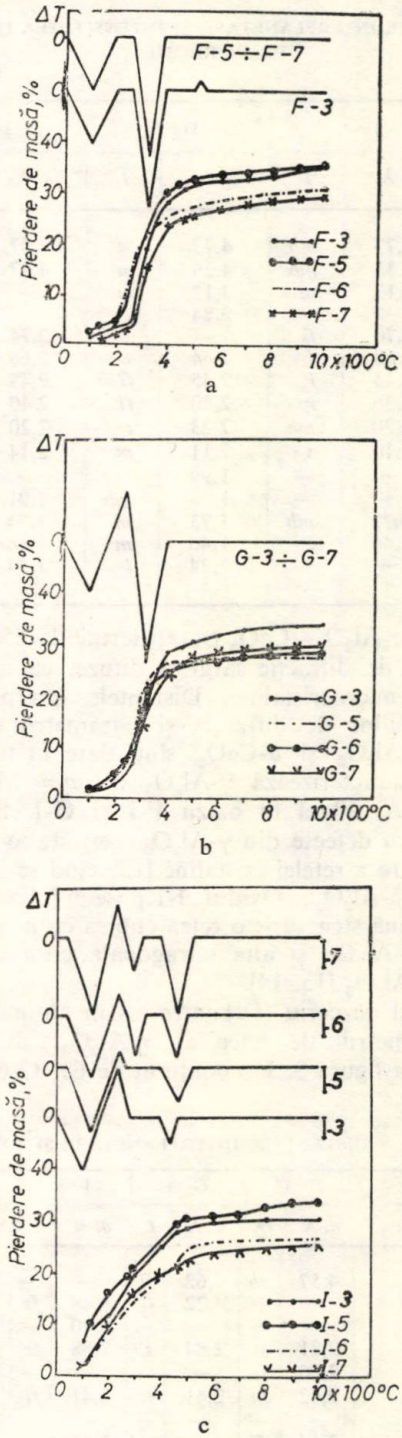


Fig. 2. Curbele termice pentru hidroxizii seriilor F(*a*), G(*b*) și I(*c*)

nu are corespondent. În G-1 liniile 1, 2, 7, 9—11 și 13 indică prezența baieritului, însă liniile 7 și 10 sînt mai intense. Dacă linia cu $d = 1{,}88$ Å este media liniilor slabe 1,92 și 1,84 Å, în schimb linia cu $d = 2{,}69$ Å este despicată în liniile 2,64 și 2,84 Å în cazul baieritului. Boehmitul este identificat prin liniile 3,8, 12—14. De asemenea, liniile 2, 5—10, 12 și 13 evidențiază prezența baieritului, pe cînd liniile 8, 13—15 pe cea a boehmitului în I-1.

Tabelul 2

DISTANȚELE INTERPLANETARE ȘI INTENSITATEA LINIILOR DE DIFRACȚIE

Proba	F—1		G—1		I—1	
Nr. liniei	*d*, Å	*I*	*d*, Å	*I*	*d*, Å	*I*
1	4,77	*mb*	4,77	*m*	4,87	*fs*
2	4,33	*mb*	4,39	*m*	4,37	*s*
3	3,19	*m*	3,12	*m*	—	—
4	—	—	2,84	*s*	—	—
5	2,70	*fs*	—	—	2,74	*m*
6	2,68	*fs*	2,64	*s*	2,66	*fs*
7	2,44	*i*	2,45	*fi*	2,48	*fi*
8	2,36	*m*	2,40	*fi*	2,40	*i*
9	2,20	*mb*	2,23	*i*	2,20	*fs*
10	2,10	*s*	2,11	*m*	2,14	*m*
11	—	—	1,99	*fs*	—	—
12	—	—	1,88	*mb*	1,91	*fs*
13	1,70	*mb*	1,73	*m*	1,74	*fs*
14	1,46	*i*	1,46	*m*	1,46	*m*
15	—	—	1,34	*i*	1,34	*s*

Oxizii de Al_2O_3—CeO_2 tratați termic la 550°C prezintă linii de difracție largi și difuze, ca urmare a structurii microcristaline. Distanțele interplanetare, poziția liniilor de difracție și parametrii de rețea pentru η-Al_2O_3 și α-CeO_2 sînt date în tabelul 3. Linia 9 caracterizează γ-Al_2O_3 cu $a = 7{,}96$ Å și $b = 7{,}82$ Å, aflată în oxizii F-1 și G-1. Structura spinelică cu defecte din γ-Al_2O_3 permite o anumită reorganizare a rețelei cristaline [15], cînd se formează și puțină δ-Al_2O_3. Oxidul I-1 posedă în compoziția de fază două structuri: o rețea cubică cu $a = 7{,}89$ Å, specifică η-Al_2O_3, și alta tetragonală, cu $a = 3{,}22$ Å, pentru γ-Al_2O_3 [13, 14].

Dioxidul de ceriu (IV) introdus în alumină modifică parametrul de rețea al η-Al_2O_3, după cum rezultă din figura 3. Un conținut de 6% CeO_2 în F-3

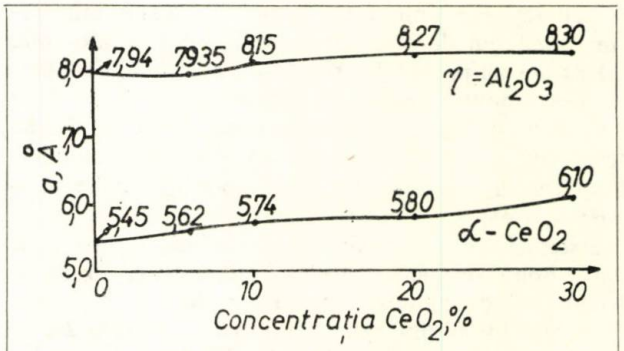


Fig. 3. Modificarea parametrului de rețea în sistemele Al_2O_3—CeO_2 cu concentrația în CeO_2.

produce o contracție ușoară în rețeaua cristalină a η-Al_2O_3, concomitent cu modificarea rețelei cubice a dioxidului de ceriu ($a = 5{,}45$ Å), în rețea tetragonală cu $a = 5{,}62$ Å și $b = 5{,}93$ Å. La concentrații mai mari de CeO_2, apare o dilatare a rețelelor cristaline, în timp ce parametrii de rețea ai γ-Al_2O_3 rămîn nemodificați. Ionul ceric determină mărirea conținutului de γ-Al_2O_3.

Pentru oxizii seriei I, parametrii rețelei tetragonale corespunzători γ'-Al_2O_3 sînt: $a = 3{,}03$ Å, $b = 3{,}62$ Å, în I-5, $a = 3{,}14$ Å, $b = 3{,}27$ Å, în I-6, $a = 2{,}72$ Å, $b = 3{,}33$ Å, în I-7. Deformarea rețelei tetragonale are loc sub acțiunea ionului ceric.

Acești oxizi, în amestec, nu formează combinații chimice și soluții solide.

La 550°C se formează δ-Al_2O_3 prin secvența de transformări boehmit, γ-Al_2O_3.

Evoluția descompunerii termice a hidroxizilor precursori poate fi controlată cu ajutorul spectrometriei în IR. Datele tabelului 1 confirmă că procesul de descompunere termică este incomplet la 400°C. Între 500 și 900 cm^{-1} se pun în evidență benzi largi caracteristice vibrației de deformare a

Tabelul 3

DISTANȚELE INTERPLANETARE ȘI POZIȚIA LINIILOR DE DIFRACȚIE PENTRU OXIZII SERIILOR F, G și I

Proba	F—1*		G—1		I—1		F—3		F—5		I—5		F—6		I—6		F—7		I—7	
Nr. liniei	*d*, Å	*I**	*d*, Å	*I*	*d*, Å	*I*	*d*, Å	*I*	*d*, Å	*I*	*d*, Å	*I*	*d*, Å	*I*	*d*, Å	*I*	*d*, Å	*I*	*d*, Å	*I*
1	4,57	*sb*	4,62	*fi*	—	—	4,60	*sb*	4,72	*sb*	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
2	—	—	4,22	*fi*	3,48	*fs*	—	—	—	—	4,0	*fs*	—	—	—	—	—	—	—	—
3	—	—	—	—	3,20	—	—	—	—	—	3,04	*fs*	3,06	*mb*	3,14	*m*	3,10	*fs*	3,13	*s*
4	2,81	*s*	2,84	*s*	2,88	*fs*	—	—	2,75	*fs*	2,70	*fs*	—	—	2,73	*fs*	2,78	*fs*	2,72	*s*
5	2,60	*fs*	—	—	—	—	2,62	*i*	2,58	*fs*	—	—	—	—	—	—	2,67	*fs*	—	—
6	2,42	*m*	2,41	*i*	2,41	*fi*	2,39	*fi*	2,45	*m*	2,47	*s*	2,45	*fi*	—	—	2,47	*fi*	2,35	*fs*
7	—	—	—	—	—	—	2,35	*i*	2,35	*fs*	2,11	*s*	2,43	*fi*	—	—	2,38	*fi*	2,10	*fs*
8	2,14	*fs*	—	—	2,12	*i*	2,08	*m*	2,11	*s*	2,04	*m*	2,13	*fi*	—	—	2,12	*fi*	2,01	*fs*
9	1,99	*i*	1,99	*i*	1,82	*fi*	—	—	2,03	*m*	1,85	*i*	1,88	*sb*	1,90	*fi*	2,02	*s*	1,90	*fs*
10	1,68	*s*	—	—	1,67	*s*	1,65	*s*	1,81	*fi*	1,83	*m*	1,69	*sb*	1,83	*fs*	1,68	*m*	1,85	*fi*
11	1,60	*fs*	—	—	1,58	*s*	1,61	*s*	1,60	*fi*	1,63	*i*	1,62	*s*	1,64	*fi*	1,61	*fs*	1,80	*i*
12	1,53	*s*	1,53	*s*	—	—	1,53	*sb*	1,52	*s*	1,53	*fs*	—	—	—	—	—	—	1,61	*fi*
13	—	—	—	—	1,46	*s*	1,45	*i*	1,48	*s*	1,49	*fs*	1,47	*i*	—	—	1,47	*fi*	1,48	*fs*
14	1,39	*fi*	1,40	*fi*	1,40	*fs*	1,39	*mb*	—	—	1,44	*fs*	1,39	*s*	1,40	*fs*	1,39	*fs*	1,44	*fs*
15	—	—	—	—	1,34	*s*	1,32	*s*	1,33	*m*	1,31	*m*	1,34	*i*	1,31	*s*	1,34	*m*	1,31	*s*
16	1,20	*sb*	—	—	1,22	*i*	1,21	*i*	1,27	*m*	—	—	1,23	*i*	—	—	1,20	*i*	1,22	*fs*
17	—	—	—	—	1,16	*i*	1,17	*m*	1,19	*s*	1,17	*m*	1,17	*i*	1,17	*m*	1,17	*s*	1,17	*i*
18	1,14	*s*	1,15	*s*	—	—	—	—	1,16	*m*	—	—	1,15	*s*	—	—	1,14	*s*	1,09	*s*
$^{a}Al_2O_3$	7,94		7,94		7,89		7,935		8,15		8,13		8,27		7,89		8,30		8,06	
$^{a}CeO_2$	—		—		—		5,62		5,74		4,20		5,80		5,49		6,10		5,36	

*I — intensitatea liniei de difracție; *s*-slab; *b*-bun; *m*-medie; *i*-intens; *fi*-foarte intens.

Tabelul 4

CARACTERISTICI TEXTURALE PENTRU OXIZII DIN SERIA F ŞI G

Codul probei		F—1	F—3	F—5	F—6	F—7	G—1	G—3	G—5	G—6	G—7
Volumul porilor, cm^3/g		0,689	0,608	0,519	0,810	0,830	0,568	1,008	0,659	0,424	0,565
Raza medie a porilor, Å		66,89	75,02	58,97	75,72	91,21	49,82	120,7	69,41	55,09	54,02
Suprafaţa specifică, m^2/g		206,0	162,0	176,0	214,0	182,0	228,0	167,0	190,0	154,0	209,0
	Domeniul, Å										
Distribuţia mărimii porilor, %	5—25	18,42	16,48	23,55	15,51	11,79	9,83	12,79	16,70	23,22	14,12
	25—50	15,18	12,17	23,24	11,64	8,23	25,85	10,04	20,88	32,34	21,56
	50—100	36,84	16,10	9,21	12,98	6,55	23,02	11,44	17,71	17,49	13,99
	100—300	11,96	31,65	4,72	26,42	34,66	25,44	51,49	30,95	6,81	27,19
	300—10^3	14,02	20,70	35,25	19,11	10,20	11,91	12,37	10,31	16,10	19,36
	10^3—10^4	2,83	2,89	5,03	14,34	28,16	3,04	1,74	2,42	3,35	3,24
	10^4—$7{,}5 \cdot 10^4$	0,75	—	—	—	0,39	0,91	0,13	1,03	0,68	0,53

Tabelul 5

PARAMETRII TEXTURALI REFERITORI LA OXIZII SERIEI I

Codul probei		I—1	I—3	I—5	I—6	I—7
Volumul microporilor (0—300 Å), cm^3/g		0,487	0,480	0,432	0,389	0,477
Raza medie a microporilor, Å,		72,36	47,08	47,75	47,73	55,05
Volumul macroporilor (150—75 000 Å), cm^3/g		0,062	0,041	0,028	0,037	0,038
Volumul cumulat al porilor, cm^3/g		0,530	0,497	0,451	0,416	0,492
Suprafaţa specifică, m^2/g		134,6	203,9	181,1	163,0	171,3
	Domeniul, Å					
Distribuţia mărimii porilor, %	5—25	0,91	0,42	3,99	7,28	1,15
	25—50	53,85	84,82	77,14	40,93	67,12
	50—100	33,32	6,73	9,36	37,64	17,76
	100—200	2,26	4,66	5,44	9,14	7,41
	200—10^3	5,05	0,68	2,90	1,12	3,83
	10^3—10^4	4,61	2,69	1,18	3,89	2,39
	10^4—$7{,}5 \cdot 10^4$	0,00	0,00	0,00	0,00	0,34
Distribuţia mărimii macroporilor, %	150—300	19,23	38,88	42,10	43,75	45,45
	300—600	30,76	11,11	10,53	43,75	9,09
	600—1000	11,54	0,00	0,00	0,00	9,06
	1000—5000	38,47	44,45	42,10	12,50	31,85
	5000—10^4	0,00	5,56	5,27	0,00	0,00
	10^4—$7{,}5 \cdot 10^4$	0,00	0,00	0,00	0,00	4,55

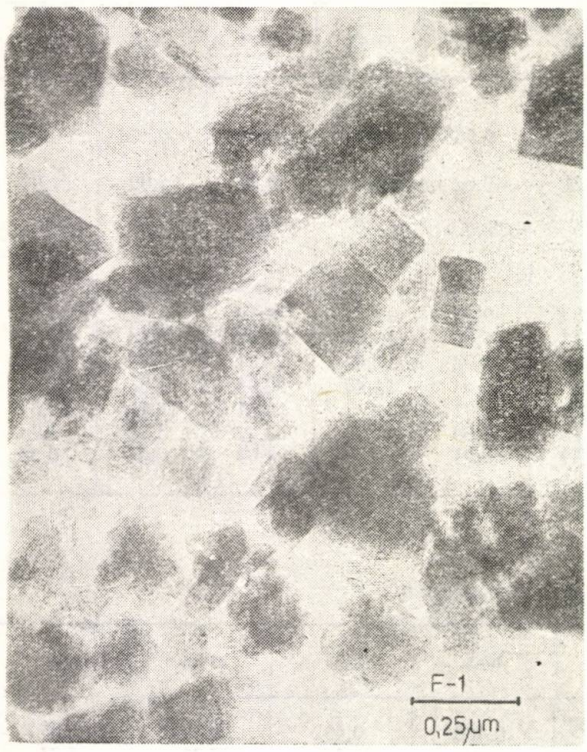
legăturilor Al—O şi Ce—O care se maschează reciproc. Vîrful benzii de absorbţie, situat între 560 şi 610 cm^{-1}, caracterizează legătura Al—O în care ionul de aluminiu are configuraţia octaedrică, pe cînd cel de la 790—800 cm^{-1} atestă configuraţia tetraedrică a acestuia. Transformarea de fază a boehmitului prost cristalizat este evidenţiată de banda de la 920 cm^{-1}. Umărul de la 1 060—1 080 cm^{-1} arată prezenţa boemhitului rămas nedescompus. Trihidroxizii sînt evidenţiaţi prin benzile δ_{OH} situate între 1 355 şi 1 540 cm^{-1}. Vibraţia de deformare a apei moleculare fiziosorbite pe suprafaţa solidului apare în jur de 1 640 cm^{-1}. De asemenea, vibraţia de valenţă ν_{OH}, dintre 3 420—3 480 cm^{-1}, corespunde interferenţei grupelor hidroxil legate direct de ionul metalic şi celor din molecula apei reţinută superficial prin legături de hidrogen.

După tratare termică la 550°C, spectrele în IR confirmă faptul că procesul de descompunere termică este practic încheiat, identificîndu-se numai benzile vibraţiei de valenţă a grupelor hidroxilice izolate pe suprafaţa solidului.

Izotermele de adsorbţie-desorbţie de tipul II furnizează toate elementele necesare în vederea calculării parametrilor texturali [3]. Constanta C din ecuaţia BET are valori mai mari de 100. Distribuţia de pori diferenţială este binodală.

Rezultatele studiului textural sînt prezentate sintetic în tabelele 4 şi 5 pentru oxizii trataţi termic la 550°C. În cazul oxizilor seriei I, în tabelul 5 s-au înregistrat parametrii texturali care caracterizează microporii şi macroporii.

Între aluminele F-1 şi G-1 apar deosebiri prin faptul că etandiolul determină modificări în distribuţia



a

b

Fig. 4. Imagini de microscopie electronică pentru F-1 *(a)* şi G-1 *(b)* (mărire 85 000 X).

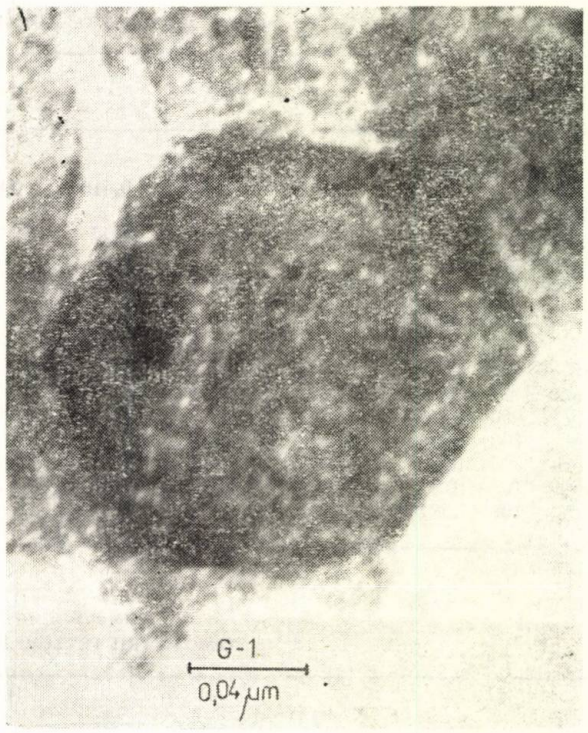


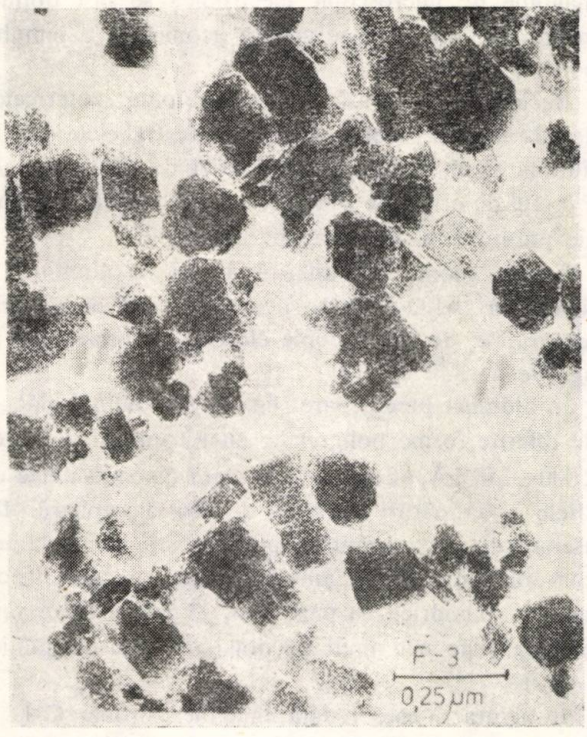
Fig. 5. Micropori şi capilare în G-1 (mărire 525000 X).

mărimii porilor, crescînd procentul porilor cu raza în domeniul 25—50 Å şi 100—300 Å, concomitent cu mărirea suprafeţei specifice cu 22 m^2/g. Sub acţiunea simultană a temperaturii şi etandiolului, în procesul de precipitare se formează specii cristalografice de I-1 mai organizate, avînd ca efect scăderea suprafeţei specifice la 134,6 m^2/g, deşi 87,17% din pori se află distribuiţi în domeniul 25—100 Å.

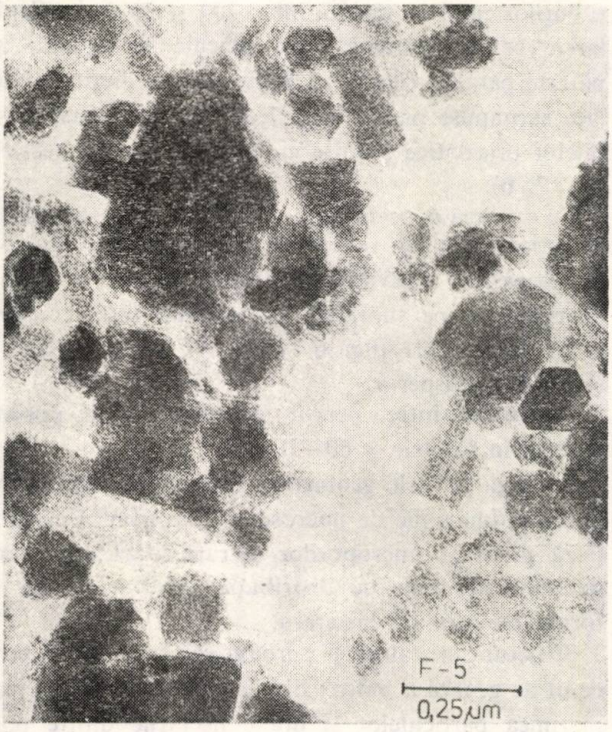
La sistemele Al_2O_3—CeO_2 suprafaţa specifică are o valoare maximă dependent de concentraţia în CeO_2 şi de metoda de preparare. Suprafaţa specifică a oxizilor seriei G este mai mică decît a aluminei G-1 (tabelul 4), în timp ce în seria I fenomenul se inversează (tabelul 5). Ionul ceric creşte procentul porilor cu raze cuprinse în domeniul 10^2—10^4 Å (seria F) pe seama distrugerii porilor mici şi în special a acelora din domeniul 50—100 Å. În prezenţa etandiolului (seria G), ionul ceric determină mărirea procentului de pori din domeniul 5—25 şi 100—1000 Å, concomitent cu reducerea procentului celor aflaţi în domeniul 50—100 Å. Modificări interesante în distribuţia mărimii micro- şi macroporilor seriei I apar sub acţiunea simultană a etandioului, a temperaturii mediului de precipitare şi a ionului ceric, aşa cum rezultă din tabelul 5. Creşte procentul microporilor (domeniul 5—50 Å) şi al macroporilor (domeniul 1000—5000 Å) odată cu scăderea procentului porilor aflaţi în domeniul 50—100 Å şi, respectiv, 600—1000 Å.

Aşa cum rezultă din datele incluse în tabelele 4 şi 5, apar deosebiri în ceea ce priveşte raza medie şi volumul porilor în funcţie de compoziţie şi geneza hidroxizilor precursori.

Structura poroasă este complicată de prezenţa interconectărilor între porii de diferite forme, raze şi lungimi.



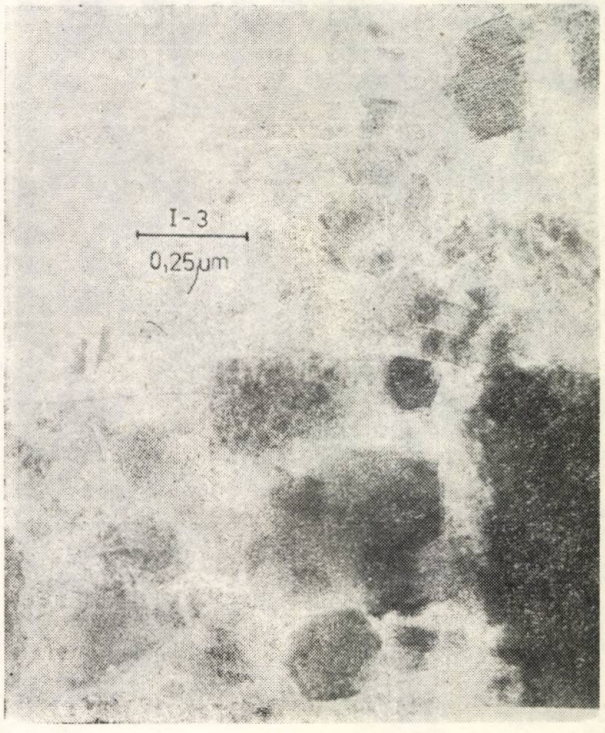
a



b

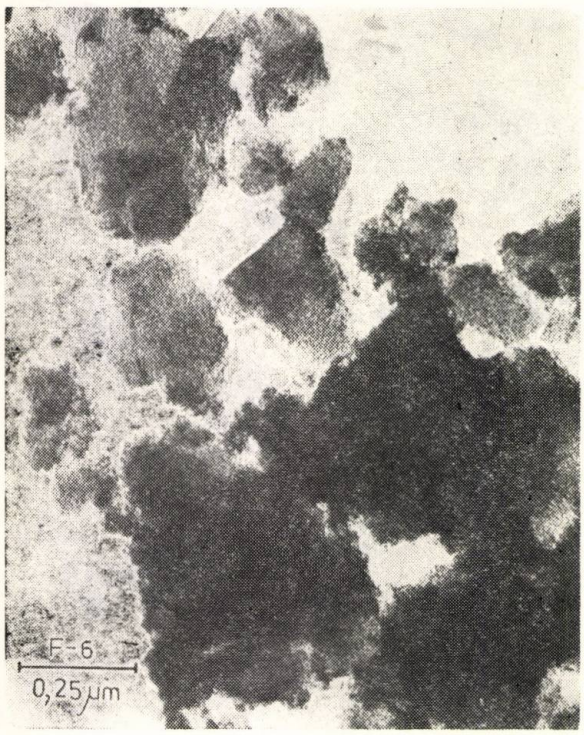
Fig. 6. Imagini de microscopie electronică pentru F-3 *(a)* şi F-5 *(b)* (mărire 85000 X).

a



b

Fig. 7. Imagini de microscopie electronică pentru G-3 *(a)* şi I-3 *(b)* (mărire 85 000 X).



a

b

Fig. 8. Imagini de microscopie electronică pentru F-6 *(a)* şi F-7 *(b)* (mărire de 85 000 X).

Analizînd forma buclelor de histereză şi studiind maginile de microscopie electronică se pot obţinei informaţii suplimentare asupra geometriei sistemului poros [16].

Buclele de histereză, corespunzătoare izotermelor de adsorbţie-desorbţie experimentale (tabelele 4 şi 5) sînt de tipul *B* alterate cu hibrizi de tipul *A* şi *E*. Punctul de origine a histerezei s-a aflat situat la valori ale presiunii relative mai mari de 0,40.

Forma geometrică diferită a porilor aluminei şi sistemelor $Al_2O_3-CeO_2$ poate fi confirmată prin fotografiile de microscopie electronică prezentate în figurile 4—8.

În alumina precursoare (fig. 4) predomină plăcuţe de diferite forme poligonale, cu dimensiuni de circa 2 000—3 000 Å, aflate la o oarecare distanţă unele de altele şi crăpături paralele de formă capilară. De asemenea, sînt prezenţi şi pori cilindrici cu secţiune constantă, deschişi la ambele capete, precum şi pori capilari, cilindrici, cu părţi uşor lărgite, a căror rază nu depăşeşte mai mult de două ori raza secţiunilor înguste.

În figura 5 este redată imaginea probei G-1, în care se evidenţiază micropori cu raza între 5 şi 50 Å, predominanţi fiind cei care aparţin domeniului 30—50 Å.

La un conţinut de 6% CeO_2, cristalinitatea probelor şi forma porilor (fig. 6, *a*, şi fig. 7) depinde de geneza hidroxizilor precursori. Dimensiunile plăcuţelor şi tuburilor capilare variază între 700 şi 3000 Å. Capilarele se află situate între plăcuţe hexagonale şi pătrate paralele (fig. 6, *a*), între plăcuţe dreptunghiulare suprapuse paralel (fig. 7, *a*) sau în corpul cristalelor prismatice şi între cioburile rupte din acestea (fig. 7, b).

Cu mărirea concentraţiei în CeO_2 se măreşte gradul de cristalizare al sistemelor $Al_2O_3-CeO_2$ cînd se formează pori şi cavităţi în cristale, capilare sub formă de crăpături pe suprafaţă sau rupturi între cristale, goluri şi cioburi (fig. 6 şi fig. 8), caracterizînd o structură bidispersă.

Distanţele între pereţii despărţitori ai porilor variază în limitele a 60—100 Å.

Pe lîngă formele geometrice diferite ale capilarelor poroase, imaginile de microscopie electronică evidenţiază prezenţa microporilor şi furnizează data care se colrelează bine cu distribuţia mărimii porilor şi forma buclelor de histereză.

Structura cristalină şi poroasă se formează în procesul de geneză a hidroxizilor precursori, cînd forma, mărimea particulelor şi interconectările dintre pori variază în limite largi, fapt care pune probleme deosebite în obţinerea unor solide cu textură optimă în ceea ce priveşte studiul oxidehidrogenării catalitice a etilbenzenului [2].

Concluzii

Proprietăţile structurale şi texturale ale aluminei şi sistemelor Al_2O_3—CeO_2 pot fi modificate sub acţiunea etandiolului şi a temperaturii mediului de reacţie în procesul de preparare a hidroxizilor precursori.

Etandiolul produce modificări în distribuţia mărimii porilor şi în procesele de descompunere termică; temperatura mediului de reacţie măreşte gradul de cristalizare a hidroxizilor precursori; ionul ceric măreşte conţinutul în speciile cristalografice de hidroxid de aluminiu şi reduce procentul porilor cu raze între 50 şi 100 Å. Independent de metoda de preparare, hidroxidul de aluminiu este format din baierit, boehmit, pseudoboehmit şi masă amorfă.

Ionul ceric modifică parametrul reţelei cristaline a η-Al_2O_3 concomitent cu modificarea reţelei cubice a dioxidului de ceriu în reţea tetragonală (seria F). De asemenea implică deformarea reţelei tetragonale a γ'-Al_2O_3 şi măreşte conţinutul în γ-Al_2O_3 (seria I).

În funcţie de concentraţia în CeO_2 şi de metoda de preparare, suprafaţa specifică a sistemelor Al_2O_3—CeO_2 trece printr-o valoare maximă.

Studiul de microscopie electronică şi analiza buclelor de histereză au permis să se pună în evidenţă forma geometrică a porilor, structura poroasă, microporii, dimensiunile plăcuţelor şi capilarelor, precum şi distanţele dintre pereţii despărţitori ai porilor din oxizii trataţi termic la 550°C.

Bibliografie

1. DULĂMIŢĂ, N. Rev. Chim. (Bucureşti), **34**, nr. 7, 1983, p. 613.
2. DULĂMIŢĂ, N. Studia Univ. Babeş-Bolyai, Chem., **28**, 1983, p. 34.
3. DULĂMIŢĂ, N., POP, A. şi CORBEANU, V. Studia Univ. Babeş-Bolyai, Chem., **29**, 1984, p. 3.
4. GRUIA, M. Studii şi Cercetări Chim. Acad. R.S.R., **20**, nr. 3, 1972, p. 315.
5. SATO, T. J. Appl. Chem., **10**, 1960, p. 35.
6. STRIEGLER, A., UNGER, S., WOELFER, H. şi STRICH, E. R. Ger. (East) Pat. 20.704, 24 Jan. 1961; C.A., **56**, 1962 2652i.
7. MAGEE, J. S., BRIGGS, W. S. şi CIAPETTA, F. G. Brevet S.U.A. 3325247, 1967; C.A., **67**, 1967, 55712
8. ERMOLENKO, N. F., REPINA, N. S. şi EFROS, M. I. Dokladi Akad. Nauk Belorus. S. S. R., **12**, nr. 6, 1968, p. 527; C.A., **69**, 1968, 80603n.
9. RASMADJAN, D., FALFORD, G. N., PARSONS, B. I. şi MONTGOMERY, D. S. J. Cat., **1**, 1962, p. 547.
10. BYE, G. C., ROBINSON, J. G şi SING. K. S. W., J. Appl. Chem., **17**, 1967, p. 138.
11. DULĂMIŢĂ, N., COLDEA, M., POP, A., POP, I. şi CRIŞAN, V. (Bucureşti) **30**, nr. 6, 1979, p. 536.
12. DULĂMIŢĂ, N., şi DUMLĂMIŢĂ, L., Rev. Chim. (Bucureşti), **31**, nr. 4, 1980, p. 348.
13. LIPPENS, B. C. şi STEGGERDA, J. J. „Physical and Chemical Aspects of Adsorbents and Catalysts," Acad. Press, London-New-York, 1970, p. 171.
14. TERTIAN, R., şi PAPPÉ, D. J. Chim. Phys., **55**, 1958, p. 341.
15. YAMOGUCHI, G. şi WEN-CHAN, C. Bull. Chem. Soc. Japan, **41**, 1968, p. 741.
16. J. H. de BOER EVERETT, D. H. şi STONE, F. S. „The Structure and Properties of Porous Materials" Butterworths Scientific Pub., 1958, p. 68

Intrat în redacţie: 7.III.1984

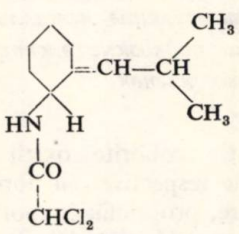
brevete

DERIVAT DE DICLORACETAMIDĂ ŞI PROCEDEU PENTRU PREPARAREA LUI

Brevet R.S.R. nr. 84363

Invenţia se referă la un derivat de dicloracetamidă şi la un procedeu de preparare a lui, derivat cu proprietăţi de antidot pentru erbicide.

Prin procedeul descris în invenţie se lărgeşte gama antidoturilor de tip dicloracetamide, cu un derivat cu structura corespunzătoare formulei (I):



(I)

produs cristalin cu punctul de topire 129—130°C, insolubil în apă. Acesta se obţine prin reacţia 1-izobutilidenciclohexilaminei cu clorura de dicloracetil, în proporţii echimoleculare, în mediu de solvent organic inert, ales dintre hidrocarburi aromatice, şi anume: benzen, toluen, xilen, hidrocarburi alifatice, şi anume: hexan, heptan, cetone, hidrocarburi alifatice sau aromatice clorurate, utilizînd ca acceptori de acid clorhidric trialchilamine, amine terţiare heterociclice, de preferinţă piridină, hidroxizi sau carbonaţi de metale alcaline.

Aplicarea invenţiei prezintă avantajul obţinerii unui compus nou, cu proprietăţi superioare de antidot pentru erbicide.

Dosar nr.: 106382 Int. Cl.[3]: C 07 Cl 03/30
Data înregistrării: 21.01.1982 Titular: Întreprinderea Chimică
Data publicării: 30.08.1984 „Sinteza" — Oradea.

Solicitant: Institutul de Cercetări pentru Pesticide—Bucureşti

PROCEDEU DE OBŢINERE A DERIVAŢILOR SULFONICI

Brevet R.S.R. nr. 84836

Invenţia se referă la un procedeu de obţinere a derivaţilor sulfonici din produsele de piroliză a deşeurilor de polimeri.

Prin procedeul descris, derivaţii sulfonici se obţin prin sulfonarea cu acid clorsulfonic sau trioxid de sulf a produsului lichid rezultat la piroliza deşeurilor de polistiren, copolimeri acrilonitrilbutadienstirenici, cauciuc stirenic, polietilenă sau amestecuri ale acestor polimeri sintetici. Compuşii rezultaţi în urma sulfonării şi care conţin stiren, dimeri ai stirenului, benzen, toluen şi etilbenzen, sînt trataţi, pentru îmbunătăţirea purităţii lor, cu acid clorsulfonic, la temperatura de 0—10°C, în mediu de cloroform, sau cu trioxid de sulf, la temperatura de 40—50°C. Reacţia de sulfonare este urmată de diluare cu apă, separarea stratului organic de cel apos şi purificarea compuşilor obţinuţi prin extracţie selectivă.

Prin aplicarea invenţiei se obţin următoarele avantaje:

— se realizează o separare a componenţilor prin modificarea chimică a produselor de piroliză, urmată de extracţia selectivă;

— derivaţii sulfonici şi hidroxisulfonici rezultaţi prezintă activitate superficială, putînd fi utilizaţi ca agenţi tensioactivi.

Dosar nr.: 107677 Int. Cl.[3]: C 07 C 143/24//
Data înregistrării: 27.05.1982 C 11 D 1/22
Data publicării: 30.09.1984 Titular: Întreprinderea de Detergenţi „Dero" — Ploieşti

IOAN RĂDOI
MIHAIL BÎRZESCU
FRANCISC GOLUMBIOSCHI
ARCADIE FERENCZ
MIRCEA ȘTEFĂNESCU

Obținerea de anozi cu pelicule electrocatalitic active, din complecși metalici folosiți în electroliza apei

C.Z. 621.3.035.224:661.931

Se propune o nouă metodă de obținere a unor pelicule electrocatalitic active, din complecși metalici. Pentru aceasta, s-a utilizat metoda descompunerii termice a complecșilor metalici cu liganzi organici. Depunerile peliculare de oxizi s-au realizat plecînd de la soluții de azotați de Co (II) și Ni(II) în prezență de etilenglicol, fără și în prezența unui alt solvent (apă, acetonă). În prima etapă (la temperaturi de 80—150°C) se formează combinațiile complexe cu liganzii rezultați prin oxidarea etilenglicolului. În etapa a doua, prin descompunerea termică a acestor combinații complexe (la 200—400°C) se obțin oxizii metalici doriți sau chiar metalele respective, sub formă de pelicule aderente la suport, electrocatalitic active.

A new method of obtaining some electrocatalytically active films from metallic complexes is proposed, by using thermal decomposition of metallic complexes with organic ligands. The oxides film depositing was carried out starting from Co (II) and Ni (II) nitrates solutions in the presence of ethyleneglycol, in the absence and in the presence of another solvent (water, acetone). In the first stage (temperatures of 80—150°C), complex combinations with the ligands obtained by ethyleneglycol oxidation are formed. In the second stage, by the thermal decomposition of these complex combinations (at 200—400°C) one can obtain the metallic oxides wanted or even the respective metals, as films adherent to the carrier and electrocatalytically active.

Предлагается новый метод получения электрокаталитически активных пленок из металлических комплексов. Для этого применялся метод термического разложения металлических комплексов. с органическими лигандами. Пленочные отложения окисей осуществлялись исходя из растворов азотатов Co (II) и Ni (II) в отсутствии или в присутствии другого растворителя (вода, ацетон). Можно считать, что на первый этап (при температурах 80—150°C) образуются комплексные соединения с лигандами, выделяющимися при окислении этиленгликоля. На втором этапе, термическии разложениеи этих комплексных соединений (при 200—400°C) получаются желаемые металлические окиси или даже соответствующие металлы в виде сцепляющихся на подложке электрокаталитически активных пленок.

Printre direcțiile majore de dezvoltare a catalizei chimice eterogene, în ultimii ani s-a intensificat cercetările în domeniul obținerii și studierii electrozilor pe bază de oxizi semiconductori cu proprietăți electrocatalitice [1].

În studiul efectuat se propune o nouă metodă de obținere a unor pelicule electrocatalitic active, din complecși metalici, în sistemul oxizilor de cobalt și nichel. Pentru aceasta s-a făcut apel la metoda descompunerii termice a complecșilor metalici cu liganzi organici. Liganzii, convenabil aleși, pot conduce la obținerea unor complecși metalici labili, cu stabilitate termică scăzută, din care se obțin direct și la temperaturi relativ coborîte oxizii metalici doriți sau chiar metalele respective, cu porozitate și suprafață specifică mare, proprietăți importante în cataliza eterogenă. Deși această metodă s-a aplicat doar în cazuri izolate pentru obținerea de pelicule electrocatalitic active [2], se poate considera că avantajele enumerate se vor face resimțite și în procesele de electrocataliză. Ca urmare, s-a plecat de la posibilitatea formării combinațiilor complexe direct pe suport, urmată de descompunerea lor termică.

Pentru obținerea de pelicule oxidice pe bază de nichel și cobalt, este folosită frecvent metoda descompunerii termice, direct pe suport, a azotaților de Co(II) și Ni(II) din soluții apoase [3]. În cercetările efectuate, s-a plecat tot de la soluții de azotați de Co(II) și Ni(II), dar în prezența unui ligand organic cu mai multe trepte de oxidare — 1,2-etandiol/etilen-

Prof. dr. ing. IOAN RĂDOI, chim. MIHAIL BÎRZESCU, dr. ing. FRANCISC GOLUMBIOSCHI, dr. ing. ARCADIE FERENCZ și chim. MIRCEA ȘTEFĂNESCU, Institutul Politehnic „Traian Vuia" — Timișoara. Facultatea de Tehnologie Chimică.

glicol(EG)/ —, fără şi în prezenţa unui alt solvent (apă, acetonă). La temperaturi relativ joase (80—150°C), apare posibilitatea oxidării ligandului la noi compuşi (liganzi), capabili să complexeze ionii de Co(II) şi Ni(II) direct pe suport, sub formă de pelicule aderente. Prin descompunerea termică (200—400°C) a acestor combinaţii complexe, amorfe sau cristaline, se obţin în continuare oxizii metalici respectivi. Avînd în vedere, însă, şi caracterul reducător al produşilor de oxidare intermediari, este posibilă obţinerea unor amestecuri metal—oxid sau chiar a metalelor respective, în funcţie de condiţiile de reacţie.

Etilenglicolul este un ligand care prezintă mai multe trepte de oxidare (aldehidă glicolică, glioxal, acid glicolic, acid glioxilic, acid oxalic) şi a făcut obiectul a numeroase cercetări, dintre care se remarcă în mod deosebit cele ale lui Knetsch şi Groeneveld [4]. Cu acest ligand s-au mai făcut unele studii prezentate în lucrările [5—8]. Deoarece etilenglicolul este un ligand de cîmp mai slab decît apa, cu care formează şi legături de hidrogen puternice, separarea în stare solidă a unor complecşi de tip $[M(EG)x](NO_3)_2$, unde $M = Co(II)$, Ni(II); EG = etilenglicol; $x = 1—4$, întîmpină mari dificultăţi, obţinîndu-se complecşi neunitari şi puternic higroscopici. Datorită acestor dificultăţi, s-a renunţat la obţinerea în peliculă a unor astfel de complecşi.

Knetsch şi Groeneveld [4] semnalează, însă, că la evaporarea soluţiilor de $Cu(NO_3)_2 \cdot 3H_2O$ în etilenglicol se obţine un complex foarte higroscopic, $[Cu(EG)_2](NO_3)_2$, care se descompune rapid, cu degajare de NO_2. Procesul de oxidare care are loc şi produşii finali obţinuţi nu au fost studiaţi.

Oxidarea etilenglicolului este un proces larg studiat. Grupele hidroxil pot reacţiona fie independent, fie simultan şi, ca urmare, este greu să se conducă reacţia în aşa fel încît să se obţină produşi unitari, obţinîndu-se mai degrabă amestecuri. Chiar dacă produşii de reacţie reprezintă un amestec de complecşi cu diferiţi liganzi, rezultaţi prin oxidarea etilenglicolului, descompunerea lor termică poate conduce la structuri deosebit de active în electrocataliză. Este de presupus, însă, că prezenţa unui cation, capabil să se complexeze cu unul din produşii de oxidare, face ca oxidarea să aibă loc unitar. În sprijinul acestei presupuneri stă studiul efectuat de către Bontchev şi colaboratorii [9], referitor la oxidarea etilenglicolului cu dicromat de potasiu. La sfîrşitul reacţiei, cînd Cr(VI) este complet redus la Cr(III), acesta se găseşte sub forma complexului cu aldehida glicolică (produs de oxidare), şi nu cu etilenglicolul, deşi acesta se află în mare exces în sistemul de reacţie şi prezintă proprietăţi donoare mai bune.

Ţinînd seamă de aceste date, s-au reluat sintezele lui Knetsch şi Groeneveld [4] şi s-a studiat reacţia azotaţilor de Co(II) şi Ni(II) cu etilenglicol, fără şi în prezenţa unui alt solvent (apă, acetonă), obţinîndu-se în final compuşi unitari, nehigroscopici [10].

Partea experimentală

Pe baza celor prezentate s-a procedat la realizare de anozi cu pelicule electrocatalitic active pe un suport metalic, din soluţii de $Ni(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ şi $Co(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$, în prezenţă de etilenglicol şi folosind diferiţi solvenţi (tabelul 1).

Tabelul 1

Tip de soluţie	*A*	*B*	*C*	*D*	*E*
$C_{M(II)}$(moli/l)	10^{-1}	10^{-1}	10^{-1}	10^{-1}	10^{-1}
Ligand	—	EG	EG	EG	EG
Solvent	apă	EG	acetonă	acetonă	apă
M(II)/EG	—	—	1:10	1:3	1:3

Suportul de oţel sub formă de lamă s-a tratat la fierbere cu HCl 1:3, timp de 10 min. După spălare cu apă, în final cu acetonă şi uscare la 100—110°C, suportul metalic are un aspect alb-argintiu, care se păstrează în timp. A urmat pensularea cu soluţiile descrise şi o uscare în acelaşi regim de temperatură, condiţii în care este posibil să se formeze complecşi care conţin ca ligand produşi de oxidare ai etilenglicolului, direct pe suport, sub formă de pelicule aderente. După fiecare operaţie de pensulare-uscare, electrozii s-au calcinat într-un cuptor, prevăzut cu programator de temperatură, timp de 10 min, cînd are loc desăvîrşirea formării complecşilor, urmată de descompunerea lor termică, cu formarea unor pelicule de oxizi. Calcinarea s-a realizat la temperaturile de 200, 250, 300, 350 şi 400°C. În final, electrozii s-au calcinat la aceleaşi temperaturi timp de 30 min. Cantitatea de Ni(II), respectiv Co(II) depusă a fost de 10^{-5} moli/cm^2.

Testarea proprietăţilor electrocatalitice ale electrozilor astfel obţinuţi s-a făcut prin compararea curbelor anodice de polarizare. În unul dintre compartimentele celulei de electroliză s-a introdus electrodul de lucru cu pelicula electroactivă, fixat într-un suport ce permite delimitarea unei suprafeţe de 1 cm^2, şi un electrod de referinţă de Hg/HgO, HO^- cu un potenţial de 0,059 V (ENH). Ca electrod auxiliar s-a folosit un electrod de platină, aflat în cel de-al doilea compartiment.

Potenţialul electrodului de lucru s-a modificat cu ajutorul unui potenţiostat, cu o viteză de polarizare de 120 mV/min. Curbele de polarizare potenţiodinamice au fost înregistrate la o temperatură de $25 \pm 0{,}1$°C. Ca electrolit s-a utilizat o soluţie de hidroxid de sodiu (250 g/l), purificat în prealabil. În vederea obţinerii unei bune reproductibilităţi şi a saturării electrolitului cu oxigen, înaintea înregistrării curbelor anodice de polarizare, s-a efectuat o preelectroliză, timp de 30 min, la o densitate de curent de 1 500 A/m^2.

Rezultate și discuții

Proprietățile electrocatalitice ale electrozilor cu pelicule pe bază de nichel (fig. 1), obținuți la temperatura optimă de calcinare (200°C), se modifică odată cu compoziția soluției. Potențialul de descărcare a oxigenului pe acești electrozi (curbele *B*, *C*, *D*, *E*) este mai puțin pozitiv decît pe un electrod de oțel nichelat (curba Ni), la aceeași densitate de curent.

Folosind ca solvent apa sau acetona *(C, D, E)*, peliculele prezintă o activitate mai bună decît în cazul în care este prezent numai etilenglicolul *(B)*. Modificarea raportului Ni(II)/EG de la 1:3 *(D, E)* la 1:10 *(C)* aduce o mică îmbunătățire. În schimb, pentru același raport Ni(II)/EG, indiferent de natura solventului folosit *(D, E)*, nu se remarcă deosebiri esențiale. Totuși, sînt de preferat electrozii de tip *C*, deoarece oxigenul se descarcă în acest caz cu polarizarea cea mai mică. Cîștigul de tensiune realizat față de electrodul de oțel nichelat (Ni) este de 0,12 V, la o densitate de curent de 1 000 A/m² și crește la mărirea densității de curent, de exemplu la 0,21 V pentru 3 000 A/m². Electrozii obținuți prin descompunerea termică a azotatului de Ni(II) din soluție apoasă (*A*), în aceleași condiții, prezintă proprietăți electrocatalitice inferioare celor obținuți în prezență de etilenglicol. Numai la temperaturi de calcinare mai ridicate, de exemplu 350°C, electrozii *A* prezintă curbe de polarizare comparabile cu cei de tip *B*.

Electrozii cu pelicule pe bază de cobalt (fig. 2), calcinați la temperatura optimă de 250°C, prezintă o comportare asemănătoare. Cele mai bune rezultate se obțin pentru electrozii de tip *C*, depolarizarea la descărcarea oxigenului fiind de 0,08—0,18 V, la densități de curent cuprinse între 1 000 și 3 000 A/m², în raport cu electrodul de oțel nichelat (Ni). Și în acest caz, folosirea etilenglicolului ca solvent, respectiv a unui raport Co(II)/EG de 1:3, este nefavorabil. Electrozii de tip *A*, obținuți prin descompunerea termică a azotatului de Co(II) din soluție apoasă, la temperaturi de 250—350°C, au o comportare asemănătoare cu cei de tip *B* sau *E*.

Urmărind influența temperaturii de calcinare asupra proprietăților electrocatalitice ale peliculelor, s-a constatat că, indiferent de compoziția soluției, creș-

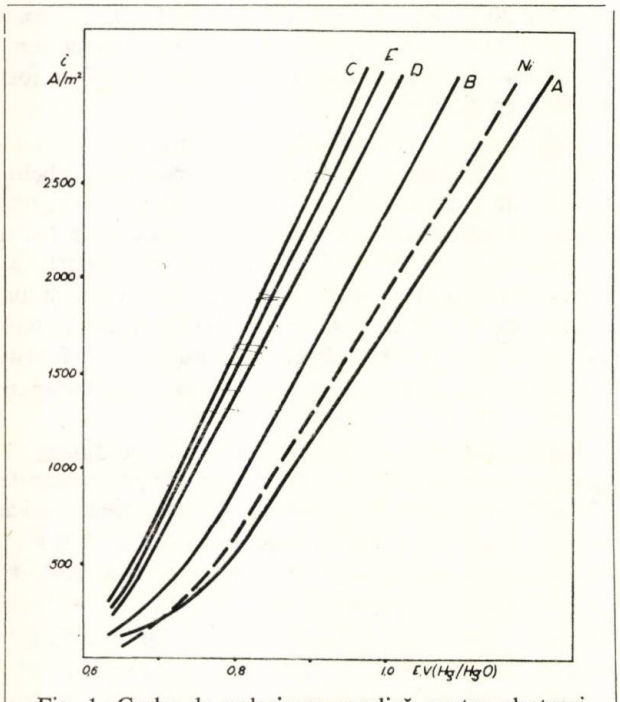


Fig. 1. Curbe de polarizare anodică pentru electrozi cu pelicule pe bază de nichel, la 25°C (temperatura de calcinare 200°C).

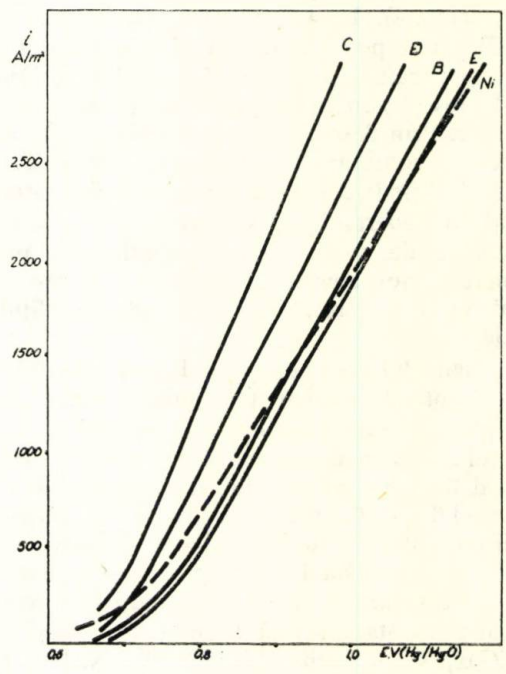


Fig. 2. Curbe de polarizare anodică pentru electrozi cu pelicule pe bază de cobalt, la 25°C (temperatura de calcinare 250°C).

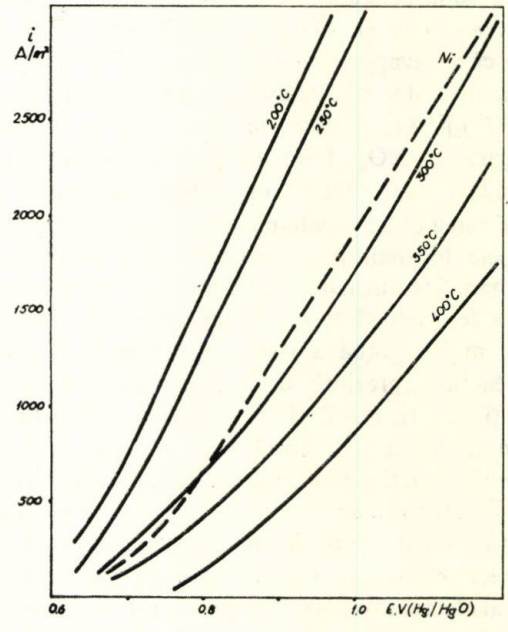


Fig. 3. Curbe de polarizare anodică pentru electrozi cu pelicule pe bază de nichel, la 25°C, în funcție de temperatura de calcinare.

terea temperaturii acționează nefavorabil. De exemplu, în cazul electrozilor de tip *C* cu pelicule pe bază de nichel (fig. 3), creșterea temperaturii de calcinare pînă la 400°C mărește considerabil polarizarea electrodului în procesul de descărcare a oxigenului. Astfel, la o densitate de curent de 1 000 A/m², potențialul electrozilor se deplasează spre valori tot mai pozitive (cu aproximativ 0,3 V), față de electrozii calcinați la 200°C. Prin urmare, în cazul electrozilor cu pelicule pe bază de nichel, temperatura optimă de calcinare este de 200—250°C. La temperaturi de peste 300°C, se poate presupune că în peliculă se formează cantități tot mai mari de oxizi de nichel cu proprietăți electrocatalitice mai reduse [3]. În schimb, la temperaturi sub 200°C, reacția de descompunere termică a complecșilor nu este terminată și peliculele obținute sînt neaderente.

La electrozii cu pelicule pe bază de cobalt, de tip *C*, de exemplu, această influență se face mai puțin resimțită (fig. 4), temperatura optimă de calcinare fiind de 250—300°C. Creșterea temperaturii de calcinare pînă la 400°C duce la o mărire a polarizării electrodului de numai 0,05 V, la o densitate de curent de 1 000 A/m². Acești electrozi, spre deosebire de cei pe bază de nichel, la toate temperaturile studiate, au proprietăți electrocatalitice mai bune decît cele ale oțelului nichelat. Probabil, în aceste condiții de temperatură, se formează cu preponderență Co_3O_4 [3], un oxid de tip spinelic cu activitate electrocatalitică bună.

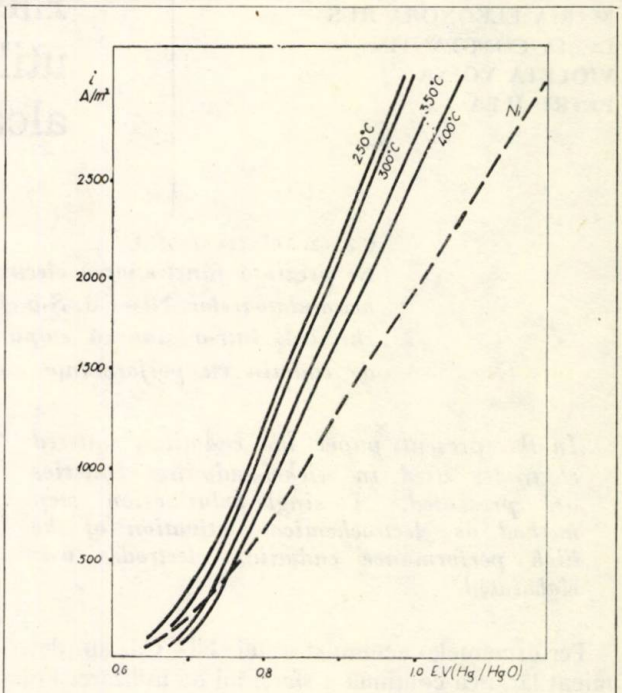


Fig. 4. Curbe de polarizare anodică pentru electrozi cu pelicule pe bază de cobalt, la 25°C, în funcție de temperatura de calcinare.

Concluzii

Pe baza studiilor efectuate se poate trage concluzia că pentru obținerea de anozi cu pelicule electrocatalitic active pe bază de nichel și cobalt, folosiți în electroliza apei, se poate aplica metoda descompunerii termice a complecșilor metalici obținuți din soluții de azotați de Co(II) și Ni(II) în prezență de etilenglicol, direct pe suport.

Descărcarea oxigenului la densități de curent de 1 000—3 000 A/m² are loc cu o depolarizare de 0,12—0,21 V în cazul electrozilor pe bază de nichel și, respectiv, 0,08—0,18 V pentru cei pe bază de cobalt, în comparație cu un electrod obișnuit de oțel nichelat.

Bibliografie

1. TRASATTI, S., „Electrodes of conductive metallic oxides", Part B, Elsevier, Amsterdam-Oxford-New York, 1981, p. 521.
2. BRENNECKE, P. și HENNING, E., Chem. Ing. Tech., **52**, nr. 5, 1980, p. 426; C.A., **93**, 1980, 33.869.
3. KING W.J. și TSEUNG, A.C.C., Electrochinica Acta, **19**, nr. 8, 1974, p. 485.
4. KNETSCH, D. și GROENEVELD, L.W., Diols as ligands, Proefschrift, Rijksuniversiteit Leiden, 1976, p. 42.
5. DRĂGULESCU, C., PETROVICI, E., LAZĂR-JUCU, D. și BÎRZESCU, M., Bul. Inst. Polit., Iași, **XVI (XX)**, 1970, p. 127.
6. DRĂGULESCU, C., PETROVICI, E., LAZĂR-JUCU, D. și BÎRZESCU, M., Corrosion, **19**, nr. 2, 1971, p. 60.
7. VLĂDEA, R., BÎRZESCU, M. și FERENCZ, A., Al II-lea Congres național de chimie, București, 7—10 sept. 1981, Rezumate, **I**, p. 343.
8. VLĂDEA, R., CRIȘAN, D., BÎRZESCU, M. și FERENCZ, A., Al II-le Congres național de chimie, București, 7—10 sept. 1981, Rezumate, **I**, p. 347.
9. BONTCHEV, R.P., MALINOVSKI, A., MITEVA, M. și KABASSONOV, K., Inorg. Chim. Acta, **1972**, p. 499.
10. BÎRZESCU, M., date nepublicate.

Intrat în redacție: 24.X.1984

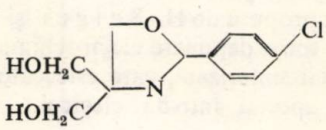
brevete

DERIVAȚI DE OXAZOLIDINĂ ȘI PROCEDEU DE PREPARARE A ACESTORA

Brevet R.S.R. nr. 83932

Invenția se referă la derivați de oxazolidină utilizabili ca bactericide și fungicide sau ca intermediari pentru pesticide, precum și la un procedeu de preparare a acestora.

Procedeul descris permite extinderea gamei de oxazolidine cu noi compuși, 2-(clorfenil)-4,4-bis-(hidroximetil)-oxazolidine cu formula:



care sînt substanțe solide, cu punct de topire 115—117°C. Prepararea lor se face în reacția tri-(hidroximetil)-aminometanului cu clorbenzaldehidele la reflux, la raporturi molare de 1:1, în solvenți ce formează azeotropi cu apa, aleși dintre benzen, toluen sau xilen, cu îndepărtarea apei.

Derivații, conform invenției, prezintă avantajul că extind gama substanțelor bactericide, fungicide sau a celor utilizate ca intermediari în sinteza pesticidelor.

Dosar nr.: 106894
Data înregistrării: 13.03.1982
Data publicării: 30.05.1984
Int. Cl.³: C 07 D 263/06
Titular: Institutul de Cercetări pentru Pesticide — București

LIVIU ONICIU
MARIA ELEONORA RUS
DELIA CONSTANTIN
VIOLETA VOINA
PETRU ILEA

Electrozi de cadmiu sinterizați utilizați în acumulatoare alcaline Ni—Cd

C.Z. 621.3.035.224:621.355.8

Se prezintă funcționarea electrozilor de cadmiu sinterizați, destinați acumulatoarelor Ni—Cd. *S-a elaborat o metodă de activare electrochimică, într-o singură etapă de polarizare, obținîndu-se electrozi de cadmiu cu performanțe ridicate.*

In the present paper the cadmium sintered electrodes used in nickel-cadmium batteries are presented. A single-polarization step method as electrochemical activation of the high performance cadmium electrodes was elaborated.

Излагается функционирование синтеризованных кадмиевых электродов, предназначенных для Ni—Cd *аккумуляторов. Был разработан метод электрохимической активации в одной ступени поляризации с получением кадмиевых электродов высокой эффективности.*

Performanțele acumulatorului Ni—Cd au determinat lărgirea continuă a sferei lui de utilizare. Folosirea lui în cele mai diverse domenii, de la stimulatoarele cardiace la propulsia auto, sau de la cercetările subacvatice la programele aerospațiale și militare, a creat premizele unei aprofundate cercetări teoretice și practice.

Acumulatorul Ni—Cd funcționează pe baza următoarei reacții electromotric active [1]:

$$Cd + 2NiOOH + 2H_2O \underset{\text{încărcare}}{\overset{\text{descărcare}}{\rightleftharpoons}} Cd(OH)_2 + 2Ni(OH)_2 \quad (1)$$

Electrozii cu care sînt echipate acumulatoarele Ni—Cd pot fi de mai multe tipuri: casetați, pastați, cu liant plastic, sau sinterizați; în această lucrare se menționează contribuții la realizarea și studiul electrodului de cadmiu sinterizat. Electrodul de cadmiu pe suport sinterizat prezintă o serie de calități superioare celorlalte tipuri de electrozi, motiv pentru care este preferat în cele mai multe utilizări.

Reacția potențial activă ce are loc la electrodul de cadmiu este [1]:

$$Cd + 2OH^- \rightleftharpoons Cd(OH)_2 + 2e^- \quad (2)$$

Mecanismul cel mai probabil al procesului de descărcare este următorul:

$$Cd + 4OH^- \longrightarrow Cd(OH)_4^{2-} + 2e^- \quad (3)$$

După ce spațiul adiacent electrodului este saturat cu anioni de tipul $Cd(OH)_4^{2-}$, pe suprafața electrodului se depune hidroxidul de cadmiu:

$$Cd(OH)_4^{2-} \longrightarrow Cd(OH)_2 + 2OH^-. \quad (4)$$

Filmul anodic realizat pe electrodul de cadmiu poate fi compus din β-$Cd(OH)_2$, γ-$Cd(OH)_2$ și CdO, fiecare avînd structuri diferite. Faza γ este o rețea de tip monoclinic, conținînd patru molecule în celula elementară. Studiile cu raza X și spectroscopia în IR au demonstrat că γ-$Cd(OH)_2$ este forma activă [2]; structura relativ afînată a produsului de descărcare permite oxidarea cadmiului la o adîncime de 1 000—2 000 de straturi atomice.

Capacitatea electrodului de cadmiu pe suport poros sinterizat este determinată, în primul rînd, de cantitatea de masă activă depusă în porii suportului în faza de activare a acestuia. În general, metodele de activare a suporturilor cuprind următoarele etape: imersia suportului în soluția apoasă a unei sări de cadmiu și precipitarea masei active în porii suportului printr-o metodă chimică, electrochimică sau termică [3—9]. Sînt preferate, metodele electrochimice de precipitare a masei active în porii suportului, deoarece sînt mai ușor de controlat și permit depunerea pînă în profunzimea porilor. Printre aceste metode se numără următoarele: a) metoda K a n d l e r [10] care utilizează polarizarea catodică a suportului poros sinterizat, într-o soluție de $Cd(NO_3)_2$ cu formarea $Cd(OH)_2$; hidroxidul poate fi apoi transformat în cadmiu metalic prin polarizare catodică în soluție de KOH. Astfel rezultă cadmiu metalic fin divizat și datorită volumului mai mic al Cd față de $Cd(OH)_2$ în porii suportului se formează goluri, ce pot fi umplute din nou cu $Cd(OH)_2$ în ciclul următor de activare;

b) metoda D. F. P i c k e t t [11] constă în prepararea electrodului de cadmiu prin plasarea suportului poros între două plăci de cadmiu pur și imersia acestora într-o soluție acidă de $Cd(NO_3)_2$; după imersie, suportul poros este polarizat catodic iar cele două plăci de cadmiu pur, anodic;

c) metoda propusă de H. S e i g e r și V. P u g l i s i [12] implică tot o depunere electrochimică a $Cd(OH)_2$ în porii plăcii sinterizate, care este catod în prezența unui anod special într-un electrolit, de preferință

Prof. dr. doc. LIVIU ONICIU, Universitatea din Cluj-Napoca. Facultatea de Tehnologie Chimică.
Dr. chim. MARIA ELEONORA RUS, chim. DELIA CONSTANTIN, chim. VIOLETA VOINA și ing. PETRU ILEA. Institutul de Energetică Chimică și Biochimică — Cluj-Napoca.

soluție apoasă de $Cd(NO_3)_2$ încălzită, la un *p*H acid. În timpul electrodepunerii, permanent sau periodic electrolitul este pus în contact cu oxidul de cadmiu sau hidroxidul de cadmiu, pentru înlocuirea cadmiului depus.

Rezultate și discuții

În vederea realizării unor electrozi de cadmiu cu performanțe superioare s-au preparat suporturi sinterizate din pulbere de nichel, avînd dimensiunile de 44·106·1 mm. Aceste suporturi au fost apoi activate, după mai multe metode:

1. O metodă a constat din imersia alternativă a suportului poros de nichel în soluție saturată de acetat de cadmiu și hidroxid de potasiu de mai multe ori, cîte 24 de ore, cu uscare după fiecare imersie. Masa activă depusă a fost mult sub valoarea dorită.

2. Metoda electrochimică de activare în două etape de polarizare catodică prespune (fig. 1):

— imersia în soluție saturată de $Cd(NO_3)_2$;

— polarizarea catodică în soluție $Cd(NO_3)_2$ acidulată;

— polarizarea catodică în soluție de KOH.

Electrozii astfel preparați au aproximativ 7 g masă activă/electrod. Stratul de masă activă format este însă masiv și în exteriorul porilor, are o conductivitate electrică scăzută și activitate electrochimică redusă.

3. Pentru compararea performanțelor, au fost activați și electrozi de cadmiu, într-o singură etapă de polarizare catodică. Această metodă constă în polarizarea în soluție de KOH a suportului conținînd $Cd(NO_3)_2$ depus prin imersie (fig. 1).

Electrozii activați după metodele *2* și *3* au fost testați în celule Ni—Cd prin cicluri repetate de încărcare—descărcare. Rezultatele sînt prezentate în figura 2 (celula *1* a fost echipată cu electrozi de cadmiu activați după metoda *2*, iar celula *2* cu electrozi de cadmiu activați după metoda *3*).

Se observă, atît din grafic cît și din valoarea coeficientului de utilizare u (raportul dintre capacitatea măsurată și cea teoretică, c_T), superioritatea electrozilor activați după metoda 3. Această metodă durează mai puțin, consumul de energie este mai mic și permite depunerea masei active în interiorul porilor suportului. Creșterea cantității de masă activă depusă conform metodei 3 se poate realiza optimizînd timpul de imersie în soluția de azotat de cadmiu, densitatea de curent și timpul de polarizare.

Urmărind prepararea unui electrod de cadmiu cu o capacitate de 0,7 Ah, s-a stabilit timpul de imersie

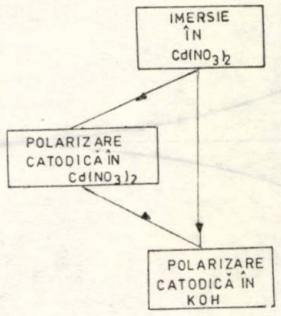
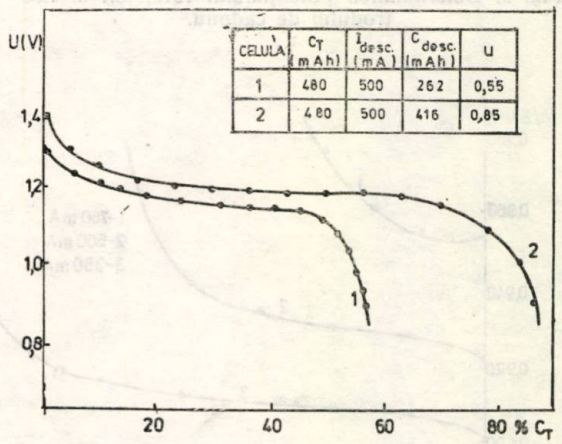


Fig. 1. Activarea electrodului de cadmiu.



CELULA	C_T (mAh)	$I_{desc.}$ (mA)	$C_{desc.}$ (mAh)	U
1	480	500	262	0,55
2	480	500	416	0,85

Fig. 2. Comportarea electrozilor de cadmiu în celulă Ni—Cd:
1 — electrod activat în două etape: *2* — electrod activat într-o etapă.

a suportului în soluție saturată de $Cd(NO_3)_2$ (tabelul 1). Durata optimă de imersie este de 18 ore. S-a constatat că în cazul unui timp mai lung de imersie cantitatea de $Cd(NO_3)_2$ depus crește, dar stratul format este în exteriorul porilor suportului și la polarizare se desprinde de electrod (se exfoliază).

Polarizarea suporturilor impregnate a fost făcută în diverse condiții (tabelul 2).

Tabelul 1

DETERMINAREA DURATEI OPTIME DE IMERSIE

Nr. electrod	Masa electrodului, g		Timp de imersie, h	Masa de $Cd(NO_3)_2$ depusă, g
	inițială	finală		
103	18,00	18,38	6	0,38
104	18,21	20,99	12	2,78
106	18,18	22,15	18	3,87
110	18,15	24,00	30	5,85

Tabelul 2

CONDIȚII DE POLARIZARE A SUPORTURILOR IMPREGNATE

Nr. electrod	Timp, min	Densitate de curent catodic, A/dm²	Masa de $Cd(NO_3)_2$, g	Masa activă, g
102	120	2	3,56	2,30
105	60	2	3,47	2,26
108	60	4	3,81	2,87
109	30	4	3,54	3,12
107	20	6	3,71	2,69
106	40	6	3,87	2,78

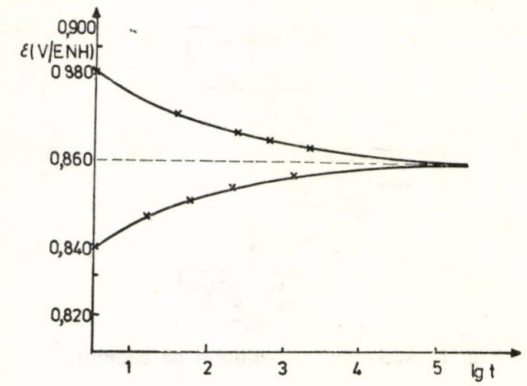


Fig. 3. Determinarea potențialului reversibil al electrodului de cadmiu.

Tabelul 3

DEPENDENȚA CAPACITĂȚII DE ÎNCĂRCARE DE INTENSITATEA CURENTULUI DE ÎNCĂRCARE.

Ciclul	$I_{înc}$, mA	$t_{înc}$, min	$C_{înc}$, mAh
1	760	40	506
2	500	80	666
3	350	150	875

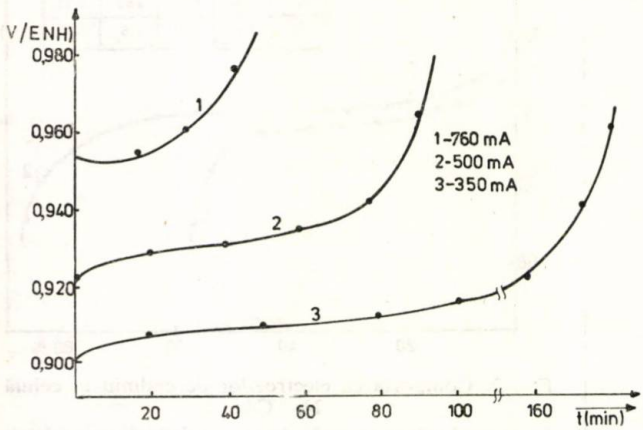


Fig. 4. Determinarea regimului optim de încărcare.

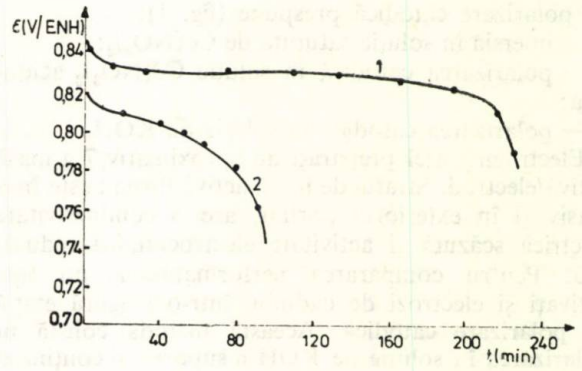


Fig. 5. Dependența potențialului de curentul de descărcare:
curba *1*, $I = 200$ mA; curba *2*, $I = 500$ mA.

Se observă că timpul de polarizare trebuie să fie de 30—40 min., iar densitatea de curent catodică să fie de 4 A/dm².

Pentru a determina comportarea electrozilor activați, s-a efectuat testarea lor în semipilă folosind un contraelectrod de nichel. Măsurătorile s-au făcut în comparație cu un electrod de calomel, iar potențialele s-au exprimat față de electrodul normal de hidrogen. Urmărindu-se variația potențialului în timp după întreruperea procesului anodic, respectiv catodic, s-a determinat potențialul reversibil al electrodului de cadmiu, din graficul potențial — lg t, unde t reprezintă timpul în secunde (fig. 3).

Valoarea astfel determinată (—860 mV/EHN) este apropiată de potențialul $\varepsilon^0_{Cd^{2+}/Cd}$ (—810 mV/EHN) și dovedește posibilitatea funcționării cu o supratensiune relativ scăzută și deci cu un randament bun de energie.

S-au stabilit condițiile de încărcare folosind diverse intensități ale curentului de încărcare (tabelul 3, fig 4).

Degajarea hidrogenului pe electrodul de cadmiu, marcată de un salt de potențial, a indicat momentul după care, practic, curentul este consumat exclusiv pentru generarea acestui gaz, în condițiile în care tot $Cd(OH)_2$ activ a fost transformat în cadmiu metalic.

Din tabelul 3 și figura 4 se observă că încărcarea electrozilor de cadmiu preparați este cu atît mai eficientă cu cît regimul de încărcare este mai lent ($I_{înc} = 350$ mA).

În figura 5, sînt prezentate curbele de descărcare a electrodului cu 200 mA (curba *1*) și, respectiv, 500 mA (curba *2*). Se observă o funcționare bună a electrodului, în ambele cazuri.

Concluzii

Electrozii de cadmiu preparați au următoarele performanțe:

— capacitatea de descărcare este de 0,7 Ah;
— gradul de utilizare al masei active — 80%;
— randamentul de curent — circa 80%;
— funcționare bună la un regim lent de încărcare;
— funcționare eficientă, indiferent de regimul de descărcare.

Bibliografie

1. ONICIU, L., „Chimie fizică — Electrochimie", Ed. Didactică și Pedagogică, București, 1977, p. 455.
2. BARNARD, R., J. Appl. Electrochem., **11**, 1981, p. 217.
3. * * * Brevet Japonia, nr. 8064372, 1980.
4. * * * Brevet Japonia, nr. 8062663, 1980.
5. * * * Brevet Japonia, nr. 8064371, 1980.
6. * * * Brevet Japonia, nr. 8064374, 1980.
7. * * * Brevet Japonia, nr. 8126364, 1980.
8. * * * Brevet Japonia, nr. 8135368, 1980.
9. * * * Brevet Japonia, nr. 8115267, 1980.
10. KANDLER, L., Brevet R.F.G., nr. 389699, 1965.
11. PICKETT, D.F., Brevet S.U.A., nr. 3873368, 1975.
12. SEIGER, H.N. și PUGLISI, V.P., Brevet S.U.A. nr. 4120757, 1978.

Intrat în redacție: 26.IX.1983

OVIDIU GEORGESCU
ŞTEFAN IVĂŞCAN
MARIA APOSTOLESCU

Influenţa compoziţiei oţelurilor asupra rezistenţei la coroziune în soluţii de acizi dicarboxilici alifatici saturaţi

C.Z. 669.14.018.84:547.461

Lucrarea prezintă unele aspecte cu privire la influenţa compoziţiei chimice a unor oţeluri asupra rezistenţei la coroziune în soluţii apoase de acizi dicarboxilici alifatici saturaţi. În urma testelor efectuate prin metodele gravimetrică şi potenţiodinamică, se constată că rezistenţa la coroziune a oţelurilor OL 37, Wl.4021, Wl.4301, Wl.4541 şi Wl.4571 în soluţii apoase de acizi dicarboxilici alifatici saturaţi variază în ordinea: OL 37 < Wl.4021 < Wl.4301 < Wl.4541 < Wl.4571.

The paper presents some aspects regarding the influence of the chemical composition of some steels on the corrosion resistance in aqueous solutions of saturated dicarboxylic aliphatic acids. The tests performed by the gravimetric and potentiometric methods showed that the corrosion resistance of the steels OL 37, Wl.4021, Wl.4301, Wl.4541 and Wl.4571 in aqueous solutions of unsaturated dicarboxylic aliphatic acids varies in the following order: OL 37 < Wl.4021 < Wl.4301 < Wl.4541 < < Wl·4571.

В работе изложены некоторые аспекты влияния химического состава сталей на коррозионную стойкость в водных растворах насыщенных алифатических дикарбоксильных кислот. На основе испытаний, проведенных с помощью гравиметрического и потенциодинамического методов констатируется, что коррозионная стойкость сталей OL 37, Wl. 4021, Wl. 4301, Wl. 4541 и Wl. 4571 в водных растворах насыщенных алифатических дикарбоксильных кислот варьирует в ряду: OL 37 < Wl. 4021 < Wl. 4301 < Wl. 4541 < < Wl. 4571.

Comportarea la coroziune a metalelor feroase şi neferoase a fost şi este mult studiată, în special în ultimul timp [1—5].

Fierul, componentul principal al aliajelor feroase, este un metal cu potenţialul standard de — 440 mV, care, în contact cu mediile acide, are tendinţa de a trece în soluţie sub formă de Fe^{+2}, proces care se diminuează pe măsura creşterii *p*H-ului [6].

Cromul, cel de-al doilea component principal al oţelurilor, deşi are un potenţial de dizolvare mai negativ decît fierul, manifestă o accentuată tendinţă spre pasivare, filmul format fiind foarte stabil [7].

Prezenţa în oţel a nichelului, metal mai stabil din punct de vedere termodinamic decît fierul şi cromul, determină o creştere a stabilităţii austenitei. În acest fel, oţelul dobîndeşte, pe lîngă rezistenţă la coroziune, şi caracteristici mecanice şi tehnologice superioare [8].

Pentru îmbunătăţirea rezistenţei la coroziune a oţelurilor inoxidabile, se folosesc adaosuri de molibden, titan, niobiu, siliciu, mangan sau cupru.

Dr. ing. OVIDIU GEORGESCU, ICECHIM Bucureşti. Secţia de Cercetare Brazi.
Prof. dr. ing. ŞTEFAN IVĂŞCAN şi dr. ing. MARIA APOSTOLESCU, Institutul Politehnic — Iaşi. Facultatea de Tehnologie Chimică.

Soluţiile de acizi organici reprezintă medii de mare agresivitate în care oţelurile feritice şi martensitice precum şi oţelurile austenito-feritice şi austenitice se distrug cu viteze ce cresc în timp cu concentraţiile. Concomitent, potenţialele staţionare devin mai electronegative, curenţii de coroziune au valori mai mari, iar domeniul de pasivare se restrînge.

De asemenea, se constată că rezistenţa la coroziune a aliajelor feroase în soluţii apoase de acizi organici dicarboxilici alifatici saturaţi creşte odată cu creşterea numărului atomilor de carbon din lanţul hidrocarbonat [13].

Această lucrare urmăreşte stabilirea influenţei compoziţiei chimice a oţelurilor asupra stabilităţii lor în acizi organici dicarboxilici alifatici saturaţi, în vederea posibilităţilor de utilizare în construcţia aparaturii chimice din industria petrochimică.

Partea experimentală

Determinările experimentale au fost efectuate în laborator, pe epruvete confecţionate din oţel carbon-OL 37, oţel inoxidabil martensitic Wl. 4021, oţeluri inoxidabile austenitice nestabilizate Wl. 4301 şi stabilizate cu titan Wl.4541 şi adaos de molibden

Tabelul 1

COMPOZIȚIA CHIMICĂ A OȚELURILOR TESTATE

Nr. crt.	Denumirea materialului	Compoziția chimică, %								
		C	Mn	Si	Cr	Ni	Ti	Mo	P	S
1	OL 37	0,14	0,38	0,03	—	—	—	—	0,08	urme
2	Wl. 4021	0,19	0,45	0,38	12,5	—	—	—	0,017	0,014
3	Wl. 4301	0,07	1,03	0,37	19,1	9,45	—	—	0,025	0,009
4	Wl. 4541	0,06	1,10	0,42	18,5	10,10	0,42	—	0,028	0,014
5	Wl. 4571	0,05	1,65	0,58	18,4	11,85	0,45	2,15	0,023	0,021

— W 1.4571, a căror compoziție este prezentată în tabelul 1.

Epruvetele au fost pregătite prin prelucrare mecanică, degresare alcalină și decapare acidă. Pentru decaparea oțelului inoxidabil, s-a utilizat un amestec fluoronitric (20% HNO_3 + 3% HF), iar pentru oțel carbon, soluție 5% acid clorhidric cu 0,1% inhibitor ANTICOR-D.

Comportarea la coroziune a materialelor cercetate în soluții apoase de acid oxalic, acid maleic, acid succinic, acid adipic și acid sebacic, la diferite temperaturi (20°C — temperatura de fierbere a soluției acide) a fost apreciată prin metodele gravimetrică și potențiodinamică.

Datele experimentale sînt redate cu ajutorul indicelui gravimetric și al curbelor de polarizare, pentru trasarea cărora s-a utilizat un potențiostat Tacussel.

Rezultate și discuții

În tabelul 2, se prezintă variația vitezei de coroziune a oțelurilor testate, în funcție de compoziția lor chimică în soluție apoasă de acid oxalic, de concentrații, temperaturi și timpi de imersie diferiți.

Analiza datelor arată influența elementelor de aliere asupra stabilității oțelurilor în soluția de acid oxalic, rezistența chimică crescînd în ordinea: OL 37<W 1.4021<W 1.4301<W 1.4541<W1.4571.

Oțelul carbon OL 37 este materialul cel mai puțin stabil, dar pe măsură ce oțelul conține în afara cromului și alte elemente de aliere, ca nichel, titan sau molibden, stabilitatea lui crește apreciabil astfel că oțelul W 1.4571 ce conține molibden, titan și nichel, se caracterizează printr-o viteză de coroziune de numai 0,0057 g/m²·h, față de 0,957 g/m²·h specifică oțelului W 1.4021 cu numai 12% Cr, dar fără alte elemente de aliere, sau față de 1,620 g/m²·h specifică oțelului carbon OL 37.

Aprecierile privind stabilitatea chimică a oțelurilor exprimate prin indicele gravimetric sînt confirmate cu ajutorul curbelor de polarizare. Astfel, curbele de polarizare specifice oțelurilor OL 37 W 1.4301 și W 1.4571, trasate în soluția de acid oxalic 20% și temperatura de 80°C arată în cazul primului material un potențial de — 570 mV comparativ cu valoarea corespunzătoare celorlalte două materiale de —428m V și, respectiv, — 402 mV (fig. 1).

Tabelul 2

VARIAȚIA VITEZEI DE COROZIUNE A OȚELURILOR TESTATE ÎN SOLUȚIE DE ACID OXALIC, ÎN DIFERITE CONDIȚII DE LUCRU

Nr. crt.	Conc. acid, %	Timp imersie, zile	Timp lucru, °C	Indice gravimetric de coroziune K_g^-, g/m²h				
				OL 37	Wl. 4021	Wl. 4301	Wl. 4541	Wl. 4571
1	5	20	80	1,620	0,957	0,025	0,0099	0,0057
2	5	60	80	2,090	1,540	0,033	0,0179	0,0081
3	8,6	20	20	0,925	0,611	0,039	0,0119	0,0079
4	8,6	40	20	1,140	0,930	0,042	0,0123	0,0083
5	10	20	Tf	3,205	1,655	0,106	0,0818	0,0121
6	10	60	Tf	3,954	1,995	0,223	0,0989	0,0257
7	20	20	80	2,551	1,980	0,113	0,0616	0,0313
8	20	40	80	2,925	2,212	0,119	0,0789	0,0351
9	30	60	Tf	7,877	3,620	0,676	0,2890	0,1810

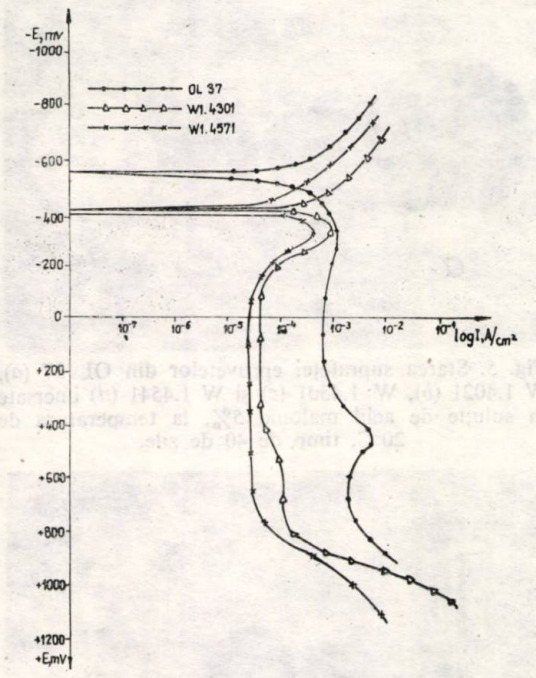


Fig. 1. Curbele de polarizare potenţial — lg. densitate de curent pentru OL 37, W 1.4301 şi W 1.4571, în soluţie acid oxalic 20%, la temperatura de 80°C.

Curentul de coroziune corespunzător este de 305 μA/cm² pentru OL 37, 280 μA/cm² pentru W 1.4301 şi, de asemenea, 42 μA/cm² pentru W 1.4571. Pe suprafaţa acestor oţeluri inoxidabile, se formează un film pasiv (alura curbelor anodice este un argument în acest sens) mai stabil pe oţelul W 1.4571 decît pe oţelul W 1.4301. Pe suprafaţa oţelului OL 37, se precipită produşi de coroziune insolubili, ceea ce ar putea explica palierul curbei anodice. De altfel, după polarizare, suprafaţa eşantionului de OL 37 rămîne acoperită cu pete de coroziune, a oţelului W 1.4301 este mată iar în cazul oţelului W 1.4571 se păstrează încă luciul metalic.

În acid oxalic, la temperatura de 80°C şi după un timp de imersie de 40 de zile (fig. 2), oţelul OL 37 (a) şi W 1.4021 (b) sînt puternic atacate, coroziunea apărînd sub formă de pete şi plăgi. Oţelurile W 1.4301 (c) şi W 1.4541 (d) datorită procentelor ridicate de crom şi nichel sînt mult mai stabile, coroziunea fiind uniformă.

În soluţiile de acid oxalic mai concentrate (40%), toate oţelurile testate, la temperatura de fierbere a soluţiilor, timp de 60 de zile (fig. 3) sînt atacate, coroziunea apărînd sub formă de pete. Oţelul carbon OL 37 este corodat pe întreaga suprafaţă. O situaţie identică o prezintă oţelul inoxidabil martensitic W 1.4021, dar coroziunea este mai puţin intensă, în timp ce la oţelul W 1.4301 şi W 1.4541 coroziunea este mult mai redusă, petele avînd o arie îngustă.

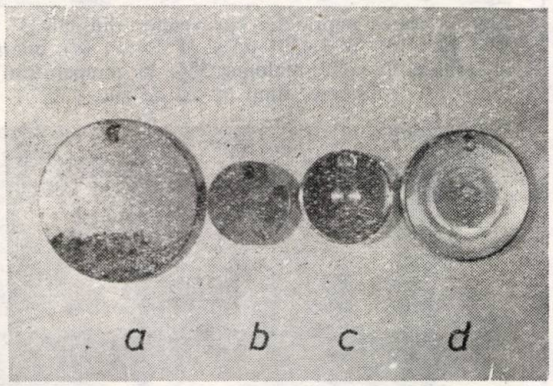


Fig. 2. Starea suprafeţei eşantioanelor din OL 37 (*a*), W 1.4021 (*b*), W 1.4301 (*c*) şi W 1.4541 (*d*) testate în soluţie de acid oxalic 5% la temperatura de 80°C, timp de 40 de zile.

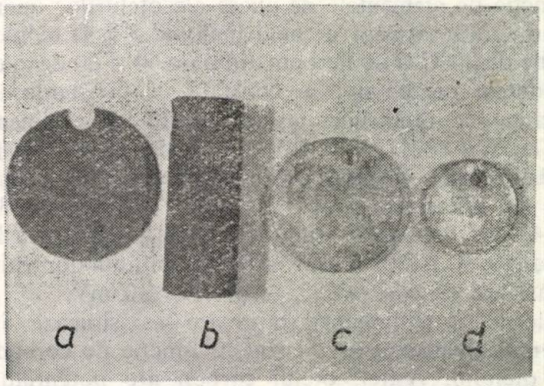


Fig. 3. Starea suprafeţei eşantioanelor din OL 37 (*a*), W 1.4021 (*b*), W 1.4301 (*c*) şi W 1.4541 (*d*) testate în soluţie de acid oxalic 40%, la temperatura de fierbere, timp de 60 de zile.

Tabelul 3

VARIAŢIA VITEZEI DE COROZIUNE A OŢELURILOR TESTATE ÎN SOLUŢIE DE ACID MALONIC 5%

Nr. crt.	Timp de imersie zile	Timp lucru °C	Indice gravimetric de coroziune K_g^- g/m²h				
			OL 37	Wl. 4021	Wl. 4301	Wl. 4541	Wl. 4571
1	20	20	0,776	0,407	0,010	0,0070	0,0020
2	40	20	0,779	0,421	0,012	0,0075	0,0026
3	40	Tf	2,125	1,223	0,061	0,0413	0,0205
4	60	20	0,802	0,482	0,012	0,0083	0,0049
5	60	Tf	2,451	1,431	0,085	0,0575	0,0290

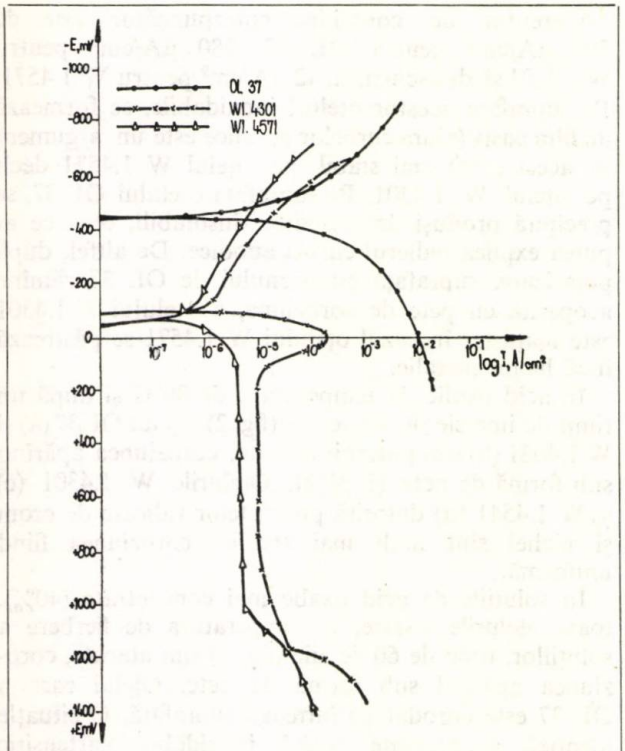


Fig. 4. Curbele de polarizare potențial — lg densitate de curent pentru OL 37, W 1.4301 și W 1.4571 în soluție de acid malonic 5%, la temperatura de 20°C.

În tabelul 3, se prezintă variația vitezei de coroziune în funcție de elementele de aliere ale oțelurilor imersate în soluția apoasă de acid malonic 5%, la temperaturile de 20°C și de fierbere, timp de 40 și 60 de zile. Din datele prezentate, se constată că rezistența la coroziune a oțelurilor testate crește în ordinea: OL 37 < W 1.4021 < W 1.4301 < W 1.4541 < W 1 4571.

Măsurătorile electrochimice, respectiv, alura curbelor de polarizare arată că oțelul carbon OL 37 (fig. 4) se corodează puternic, în timp ce oțelurile înalt aliate W 1.4301 și W 1.4571, prezintă un domeniu de pasivare de 644 mV și, respectiv, 910 mV.

Valorile potențialelor staționare se situează în domeniul electronegativ și sînt în funcție de compoziția oțelului. Astfel, oțelul carbon are potențialul staționar (E_s) = −442 mV, oțelul W 1.4301 de − 100 mV iar oțelul W 1.4571 de − 56 mV. Densitatea curentului de coroziune este mult mai mare în cazul oțelului OL 37 (60 $\mu A/cm^2$) decît în cazul oțelurilor inoxidabile austenitice W 1.4301 (1,6 $\mu A/cm^2$) și respectiv, W 1.4571 (0,5 $\mu A/cm^2$). Dintre oțelurile austenitice, oțelul W 1.4571 se caracterizează printr-un potențial critic de pasivare mai mic decît oțelul W 1.4301, iar domeniul pasiv este de 644 mV pentru oțelul W 1.4301 și de 910 mV pentru oțelul W 1.4571.

În figurile 5 și 6 se prezintă starea suprafeței epruvetelor studiate, imersate în soluție de acid malonic 5%, la 20°C, după 40 de zile imersie și, respectiv, la temperatura de fierbere, după 20 de zile imersie.

Se constată că oțelul carbon se corodează cel mai intens, iar oțelul W 1.4021, deși mai puțin intens corodat, nu poate fi utilizat în industrie. În schimb, în cazul oțelului W 1.4301 fenomenele de coroziune sînt mult diminuate, iar în cazul oțelurilor W 1.4541 și W 1.4571 ele se reduc aproape complet, în aceleași condiții de testare, ceea ce demonstrează influența favorabilă a elementelor de aliere (Cr, Ni, Mo).

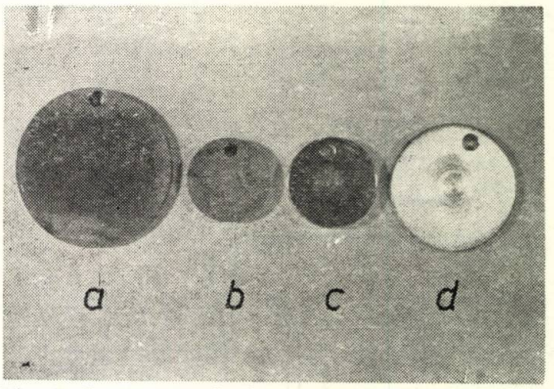


Fig. 5. Starea suprafeței epruvetelor din OL 37 (*a*), W 1.4021 (*b*), W 1.4301 (*c*) și W 1.4541 (*d*) imersate în soluție de acid malonic 5%, la temperatura de 20°C, timp de 40 de zile.

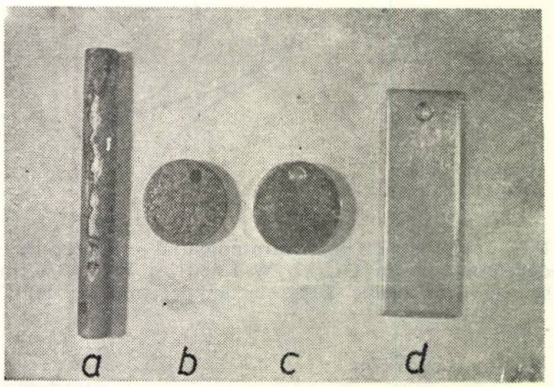


Fig. 6. Starea suprafeței epruvetelor din OL 37 (*a*), W 1.4021 (*b*), W 1.4301 (*c*) și W 1.4571 (*d*), imersate în soluție de acid malonic 5%, la temperatura de fierbere, timp de 20 de zile.

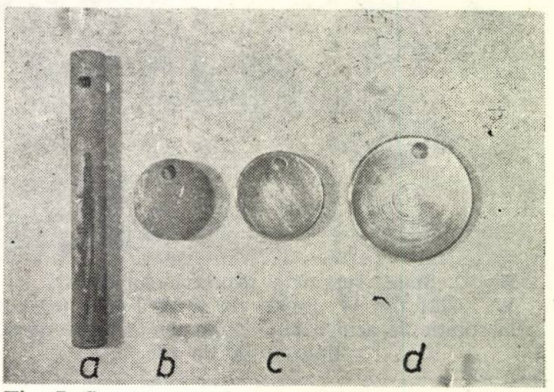


Fig. 7. Starea suprafeței epruvetelor OL 37 (*a*) W 1.4021 (*b*), W 1.4301 (*c*) și W 1.4571 (*d*) imersate în soluție de acid succinic 5%, la temperatura de fierbere, timp de 20 de zile.

În figura 7, se prezintă starea suprafeței epruvetelor din oțelurile testate în soluție de acid succinic 50%, la temperatura de fierbere și timp de 20 de zile. Se constată o coroziune puternică în cazul oțelului carbon, sub formă de plăgi. Oțelul inoxidabil martensitic W 1.4021 este mai stabil, coroziunea se restrînge sub forma unor pete, iar în cazul oțelurilor austenitice coroziunea este uniformă, ceva mai intensă la oțelul W 1.4301 decît la W 1.4571.

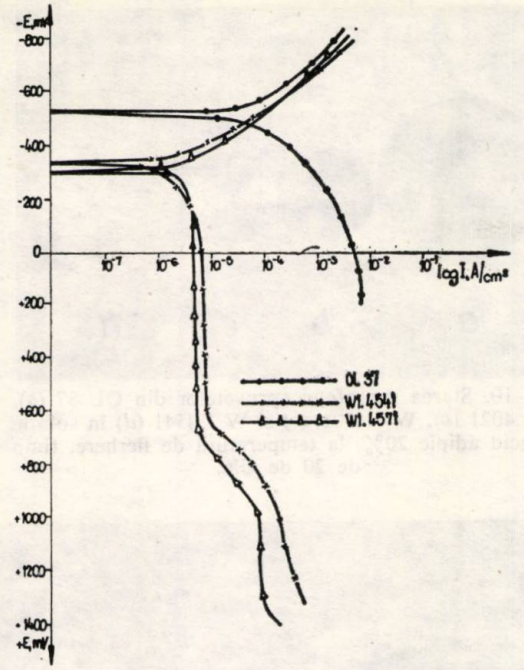


Fig. 8. Curbele de polarizare potențial — lg. densitate de curent pentru OL 37, W 1.4541 și W 1.4571 în soluție de acid adipic 20%, la temperatura de 80°C.

Alura curbelor de polarizare trasate pentru sistemele OL 37, W 1.4541 și W 1.4571 în soluție de acid adipic 20%, la 80°C (fig. 8), arată că procesul anodic în cazul oțelului carbon constă în dizolvarea metalului, fără formarea pe suprafață a unui film pasiv. În schimb, la oțelurile inoxidabile austenitice W 1.4541 și W 1.4571 procesul anodic duce la formarea unor filme pasive stabile pe un domeniu larg de potențiale (tabelul 4).

În figurile 9—11 se prezintă starea suprafeței epruvetelor din oțelurile testate în soluție de acid adipic 20, 40 și 60%, la temperatura de fierbere, timp de 20, respectiv, de 40 de zile.

Tabelul 4

PARAMETRII CINETICI DE COROZIUNE A OȚELURILOR OL 37 W1.4541 ȘI W1.4571 ÎN SOLUȚIE DE ACID ADIPIC 20%, LA TEMPERATURA DE 80°C

Nr. crt.	Tipul oțelului	$E_{st.}$, mV	$i_{cor.}$, μ A/cm²	$E_{pas.}$, mV	$i_{pas.}$, μ A/cm²	Dom. de pasivare, mV
1	OL 37	−517	45	—	—	—
2	W1. 4541	−335	0,9	−28	7,2	588
3	W1. 4571	−300	0,75	−56	4,7	686

Se observă că în timp ce pe suprafața oțelului carbon au apărut pete sau caverne de coroziune, la oțelurile inoxidabile coroziunea a fost uniformă, mai accentuată doar la W 1.4021, observații confirmate și de datele prezentate în tabelul 5.

Vitezele de coroziune mari, caracteristice oțelurilor OL 37 și W 1.4021 nu permit utilizarea lor în soluțiile de acid adipic de concentrație 1,9—40% și în domeniul de temperaturi 20°C — temperatura de fierbere. În schimb, oțelurile W 1.4541 și W 1.4571 se caracterizează prin valori mici ale vitezei de coroziune, exceptînd concentrațiile de 40% la temperatura de fierbere.

Influența elementelor de aliere asupra stabilității chimice a oțelurilor se poate observa și din comportarea oțelului carbon în soluția de acid sebacic 5%, la temperatura de fierbere. După 40 de zile de imersie, acest material se corodează cu o viteză mare (0,701 g/m²·h), în schimb, în cazul oțelului martensitic W1.4021, datorită prezenței cromului în compoziție, viteza de coroziune scade de 11 ori ($K_g^- = 0{,}064$ g/m²·h). La un conținut mai mare de crom (18,5%) și de nichel (10,1%), respectiv, în cazul oțelului W 1.4541, viteza de coroziune scade de 77 de ori ($K_g^- = 0{,}00917$ g/m²·h). La oțelul W 1.4571, care în afară de crom (18,4%) și Ni (11,85%) mai conține și molibden (2,15%), viteza de coroziune scade de 212 ori ($K_g^- = 0{,}00334$ g/m²·h) comparativ cu a oțelului OL 37.

Tabelul 5

VARIAȚIA VITEZEI DE COROZIUNE A OȚELURILOR TESTATE ÎN SOLUȚIE DE ACID ADIPIC ÎN DIFERITE CONDIȚII DE LUCRU

Nr. crt.	Conc. acid, %	Timp imersie zile	Timp lucru, °C	Indice gravimetric de coroziune K_9^-, g/m²h				
				OL37	Wl. 4021	Wl. 4301	Wl. 4541	Wl. 4571
1	1,9	20	20	0,160	0,034	0,0022	0,0013	0,0011
2	1,9	60	20	0,280	0,048	0,0041	0,0033	0,0020
3	10,0	60	80	2,735	0,313	0,0707	0,0277	0,0095
4	10,0	60	Tf	3,857	0,372	0,1220	0,0818	0,0189
5	20,0	40	80	2,835	0,502	0,0685	0,0502	0,0285
6	20,0	40	Tf	3,821	0,612	0,1510	0,0919	0,0471
7	30,0	20	Tf	4,875	0,707	0,2230	0,0990	0,0441
8	40,0	20	Tf	5,111	1,150	0,2890	0,1220	0,0855

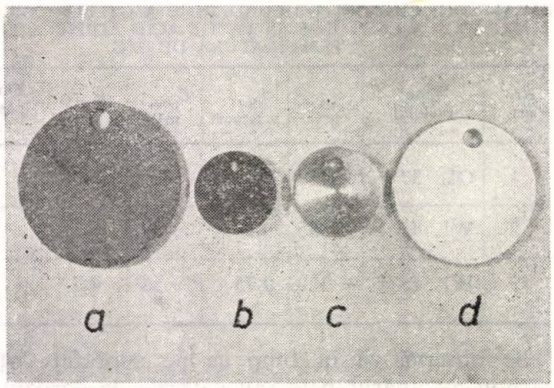


Fig. 9. Starea suprafeţei epruvetelor din OL 37 (*a*), W 1.4021 (*b*), W 1.4541 (*c*) şi W 1.4571 (*d*) testate în soluţie de acid adipic 20% la temperatura de 80°C, timp de 40 de zile.

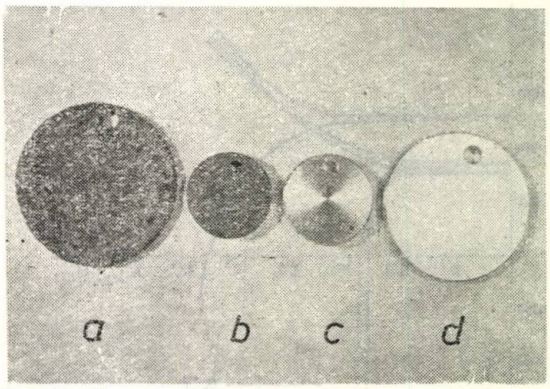


Fig. 10. Starea suprafeţei epruvetelor din OL 37 (*a*), W 1.4021 (*b*), W 1.4301 (*c*) şi W 1.4541 (*d*) în soluţie de acid adipic 20%, la temperatura de fierbere, timp de 20 de zile.

Concluzii

Din cercetările efectuate se desprind următoarele concluzii:

1. Rezistenţa la coroziune a oţelurilor testate în soluţii apoase de acizi dicarboxilici alifatici saturaţi, variază în ordinea: OL 37 < W 1.4021 < W 1.4301 < W 1.4541 < W 1.4571.

2. Oţelurile inoxidabile austenitice cu peste 18% Cr, cu conţinut de nichel şi molibden, se caracterizează printr-o stabilitate ridicată în mediile testate.

3. Electronegativitatea, potenţialelor staţionare a oţelurilor variază în ordinea: OL 37 > W 1.4021 > W 1.4301 > W 1.4541 > W 1.4571. Aceeaşi ordine se menţine şi în privinţa curenţilor de coroziune ca şi de pasivare.

4. Dintre oţelurile inoxidabile austenitice comportarea cea mai bună o are W 1.4571, după care urmează W 1.4541 şi W 1.4301.

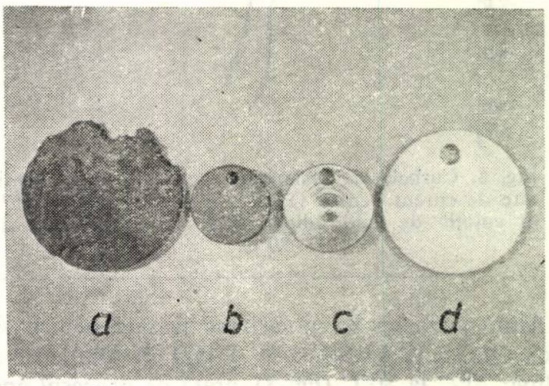


Fig. 11. Starea suprafeţei epruvetelor din OL 37 (*a*), W 1.4021 (*b*), W 1.4301 (*c*) şi W 1.4541 (*d*) testate în soluţie de acid adipic 40%, la temperatura de fierbere, timp de 40 de zile.

Bibliografie

1. CISTIAKOV, V.M., Zascita metallov, nr. 1, 1981, p. 96.
2. GOUDA, V.A., Corrosion Science, **20**, nr. 10, 1980, p. 1091.
3. PARKINS, R.N., Corrosion, **38**, nr. 5, 1982, p. 245.
4. BRÎNZOI, V. şi STERNBERG, S., Rev. Chim. (Bucureşti), **34**, nr. 5, 1983, p. 450.
5. FILIP, V., FILIP, R.I. şi IVĂŞCAN, S., Rev. Chim. (Bucureşti), **33**, nr. 10, 1982, p. 994.
6. IVĂŞCAN, S. şi GEORGESCU, O., Rev. Chim. (Bucureşti), **30**, nr. 4, 1979, p. 360.
7. IVĂŞCAN, S. şi GEORGESCU, O., Rev. Chim. (Bucureşti), **28**, nr. 8, 1977, p. 761.
8. STOIAN, L., Metalurgia, **XXVI**, nr. 5, mai 1974, p. 390.
9. IVĂŞCAN, S. şi GEORGESCU, O., Buletinul Institutului Politehnic, Iaşi, tomul **XXI** (XXV), fasc. 3—4, secţia II Chimie 1975, p. 33—37.
10. BABAKOV, A.A. şi PRIDANŢEV, M.V., Korrozinnostoikie stali i splavi M., Metallurghia, 1971, p. 319.
11. TUFANOV, D.G., Korrozionnaia stoikosti nerjaveiuşcih stalei, Spravocinik, Izd. 2-e, M., Metallurghiia, 1962. p. 179.
12. VOROBIEVA, G.I., Korrozionnaia stoikosti materialov v agressivnîh sredah himiceskih proivodstv, Ed. Himiia, Moscova, 1975, p. 640, 662, 701.
13. GEORGESCU, O., Teză de doctorat, Institutul Politehnic Iaşi, 1978.

Intrat în redacţie: 27.VI.1984

brevete

PROCEDEU DE OBŢINERE A N-TRICLORMETIL-TETRAHIDROFTALIMIDEI

Brevet R.S.R. nr. 83591

Invenţia se referă la un procedeu de obţinere a N-triclormetiltetrahidroftalimidei, utilizată ca fungicid.

Prin acest procedeu N-triclormetiltetrahidroftalimida (captanul) se obţine din reacţia de condensare a perclormetilmercaptanului cu sarea de sodiu a tetrahidroftalimidei, în mediu apos, în raport molar de 1:1 la 1:1,3, la temperaturi cuprinse între 0 şi 10°C, sub agitare energică în decurs de 5—60 min. Sarea de sodiu a perclormetilmercaptanului se adaugă peste suspensia apoasă de perclormetilmercaptan conţinînd 1% emulgator şi 0,5—60% sulf muiabil, după care produsul tehnic obţinut se stabilizează prin spălare cu suspensie fină de carbonat de calciu, după spălare prealabilă cu apă.

Aplicarea invenţiei prezintă avantajul că se obţin direct din sinteză unele amestecuri fungicide de captan cu sulf cu spectru larg de acţiune.

Dosar nr.: 106794 Int. Cl[3]: C 07 D 209/48
Data înregistrării: 03.03.1982 Titular: Combinatul Petrochimic — Borzeşti
Data publicării: 30.03.1984

BELARISA POPESCU
ANA SOCOLESCU
ION ILIUȚĂ

Efectul inhibitor de coroziune al unor săruri cuaternare de amoniu de tip fosfați de dibutil

C.Z. 620. 197. 3: 547. 241

S-a urmărit comportarea la coroziune a oțelului OL 42 în H_2SO_4 în prezența sărurilor cuaternare de amoniu cu ajutorul curbelor de polarizare anodică și catodică din rezistența de polarizare. Eficiența inhibitorilor de coroziune pe intervalul de concentrații 0,513—3 g/l se explică cu ajutorul fenomenului de adsorbție.

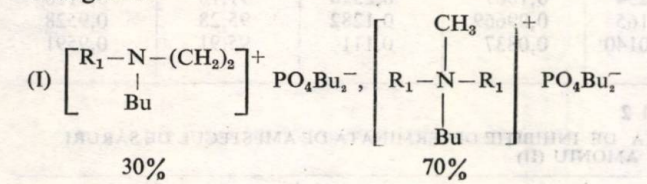
It was studied the behaviour of steel OL 42 corrosion in acid solution H_2SO_4 in the presence of quaternary ammonium salts by anodic and cathodic polarisation curves for the determination of corrosion rate from polarisation resistance. The biggest inhibition efficiency at the concentration 0.513—3 g/l was explained by adsorbtion.

Исследовалось поведение при коррозии стали OL 42 в H_2SO_4, в присутствии четвертычных солей аммония с помощью кривых анодной и катодной поляризации, судя по сопротивлению к поляризации. Эффективность ингибиторов коррозии в интервале концентраций 0,513—3 г/л объясняется с помощью явления адсорбции.

În diferite tehnologii, este necesară cunoașterea rezistenței la coroziune a instalațiilor metalice, în condițiile impuse de utilizarea lor. Acțiunea mediilor corozive asupra oțelurilor se manifestă într-un număr variat de forme de coroziune, dependent de natura chimică a oțelului, precum și de natura mediului corosiv. Mărirea rezistenței la coroziune se poate realiza prin introducerea în mediul corosiv a unor cantități mici de substanțe, care fără să afecteze procesul tehnologic reduc mult viteza de coroziune.

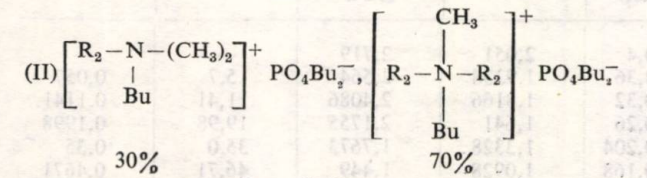
Lucrarea se referă la comportarea oțelului OLC42 în mediu acid, în prezența și în absența unor cantități variabile de sare cuaternară de amoniu, în scopul stabilirii concentrației optime necesare unei eficiențe maxime de inhibiție a procesului de coroziune.

Sărurile cuaternare de amoniu utilizate și testate au formula generală (I) și (II) și s-au utilizat în amestec sinergetic:



30% 70%

$R_1 = C_{13}H_{27}$, Bu = butil,



30% 70%

$R_2 = C_{16}H_{32}$

Dr. chim. BELARISA POPESCU și dr. ing. ION ILIUȚĂ, Institutul Politehnic — București. Facultatea de Tehnologie Chimică.
Dr. ing. ANA SOCOLESCU, Academia de Studii Economice — București. Facultatea de Planificare și Cibernetică Economică.

Partea experimentală

Determinările experimentale au fost efectuate în H_2SO_4 10%, cu electrozi din oțel OLC 42 cu suprafața de expunere de 1 cm².

Înaintea fiecărei determinări, electrodul s-a șlefuit mecanic cu hîrtie metalografică de diferite granulații pînă la granulație de 800, apoi s-a degresat cu benzen și spălat cu apă distilată și acetonă.

S-a folosit o celulă cu trei electrozi: electrod de lucru din oțel (OLC 42); electrod de referință—electrod de calomel — prevăzut la capătul din soluție cu o capilară Habber — Loggin plasată în dreptul electrodului de lucru și electrod auxiliar, alcătuit dintr-o plăcuță de platină cu suprafața de 5 cm².

Pentru menținerea constantă a temperaturii, celula a fost termostatată. S-au trasat curbele de polarizare anodică și catodică, folosind un potențiostat electronic Taccussel, la care s-a aplicat, prin intermediul unui potențiometru de precizie, o tensiune pilot cu o viteză de baleiere de 6 mV/min.

Înregistrarea curbelor de polarizare s-a făcut cu ajutorul înregistratorului Sefram.

Rezultate și discuții

La temperatura de 20°C, mecanismul coroziunii fierului și a oțelurilor carbon în soluții de H_2SO_4 se desfășoară pe baza a două reacții conjugate, fiecare consituită din mai multe etape:

— reacția catodică de degajare a hidrogenului după un mecanism Tafel-Voemer, cu panta curbei catodice de 110 mV:

$$H^+ + e \rightarrow Hads$$

$$2\,H\,ads \rightarrow H_2$$

— reacția anodică, de dizolvare, decurge după mecanismul — Bockris cu panta curbei anodice de 40 mV [1—3].

$$Fe + H_2O \rightleftharpoons Fe(OH)_{ads} + H^+ + e^- \quad (a)$$

$$Fe(OH)_{ads} \rightleftharpoons FeOH^+ + e^- \quad (b)$$

$$FeOH^+ + H^+ \rightleftharpoons Fe^{+2} + H_2O \quad (c)$$

Etapa determinantă de viteză este reacția (b).

Pentru aspecte legate de adsorbția inhibitorilor de coroziune, trebuie ținut seama de completările făcute de K e l l y [4] mecanismului Bockris:

$$Fe + H_2O \rightleftharpoons Fe(H_2O)_{ads} \quad (d)$$

Reacția (d) nu modifică parametrii electrochimici, dar ține cont de adsorbția apei la interfața metal-soluție acidă.

S-a urmărit determinarea vitezei de coroziune cu ajutorul curentului de coroziune obținut din curbele de polarizare anodică și catodică folosind metoda rezistenței de polarizare.

Determinarea curentului de coroziune cu ajutorul metodei rezistenței de polarizare reprezintă o valorificare practică a cineticii de electrod aplicată în studiul proceselor de coroziune.

Trasînd curbele de polarizare anodică și catodică cu o viteză de baleiere mică, de 6 mV/min. în condiții potențiodinamice, pe un interval $\pm$ 20 mV în jurul potențialului de coroziune, se urmărește valoarea curentului anodic și catodic.

Dependența densității de curent de potențial este:

$$i_a = i_{cor}\, e^{\frac{\eta_a}{b_a}} \qquad i_c = -\, i_{cor}\, e^{-\frac{\eta_c}{b_c}}$$

unde:

η_a reprezintă supratensiunea anodică;
η_c — supratensiunea catodică;
i_a, i_c și i_{cor} — densitățile de curent anodic, catodic și de coroziune;
b_a și b_e — pantele Tafel pentru reacția de dizolvare a fierului (b_a = = 40 mV și b_c = 110 mV) conform mecanismului de degajare a hidrogenului.

Dacă se consideră o modificare a valorii potențialului de electrod cu 10 mV în jurul valorii potențialului de coroziune notată cu $\Delta\eta$, acestei variații de potențial în domeniul anodic îi corespunde o creștere a curentului, iar în domeniul catodic îi corespunde o micșorare a curentului.

Variațiile de curent în jurul potențialului de coroziune, obținute din curbele de polarizare pentru diferite concentrații sînt reprezentate în figura 1 pentru amestecul pe bază de săruri cuaternare (I) și în figura 2 pentru amestecul pe bază de săruri cuaternare (II).

Valorile curentului anodic, catodic, de coroziune, precum și potențialul de coroziune sînt prezentate în tabelul 1 și 2 pentru sărurile cuaternare (I) și (II).

Cunoscînd valoarea curentului de coroziune, s-a calculat viteza de coroziune în g/cm²·h, cu ajutorul relației:

$$v_{cor} = \frac{3600 \times 55{,}8\, i_{cor}}{96.500 \cdot 2 \cdot S}$$

Tabelul 1

CARACTERISTICILE CURENTULUI DE COROZIUNE ȘI EFICIENȚA DE INHIBIȚIE DETERMINATĂ DE AMESTECUL DE SĂRURI CUATERNARE DE AMONIU (I)

Nr. crt.	Conc. g/l în H_2SO_4 10%	log C	cor (V)	i_a (mA)	i_e (mA)	i_{cor} (mA)	$V_{cor} \times 10^{-3}$ g/cm²h	E, %	θ
1	0	—	—0,46	0,3	0,4	2,05	2,719	—	—
2	0,12825	—0,8919	—0,432	0,6	0,1	4,68	6,2157	—	—
3	0,2565	—0,591	—0,419	0,4	0,25	1,9045	2,5251	7,1	0,71
4	0,513	—0,289	—0,403	0,40	0,18	1,758	2,3309	14,2	0,142
5	1,026	—0,0111	—0,377	0,25	0,13	1,1134	1,4763	45,7	0,457
6	1,428	—0,1542	—0,368	0,18	0,09	0,7911	1,0489	61,42	0,6142
7	1,83	0,2628	—0,360	0,125	0,07	0,571	0,7570	72,15	0,7215
8	2,1	0,3010	—0,355	0,088	0,05	0,4043	0,5361	80,22	0,8022
9	2,442	0,3873	—0,350	0,0363	0,254	0,1807	0,2396	91,18	0,9118
10	3,136	0,4963	—0,350	0,165	0,165	0,09669	0,1282	95,28	0,9528
11	5,49	0,7395	—0,350	0,0146	0,0140	0,0837	0,111	95,91	0,9591

Tabelul 2

CARACTERISTICILE CURENTULUI DE COROZIUNE ȘI EFICIENȚA DE INHIBIȚIE DETERMINATĂ DE AMESTECUL DE SĂRURI CUATERNARE DE AMONIU (II)

Nr. crt.	Conc. g/l în H_2SO_4 10%	log C	φ cos (V)	i_a (mA)	i_c (mA)	i (mA)	$V_{cor} \times 10^{-3}$ g/m²h	E %	θ
1	0	—	—	0,30	0,4	2,051	2,719	—	—
2	0,0946	—1,0241	—0,347	0,30	0,36	1,9338	2,564	5,7	0,057
3	0,12	—0,9208	—0,336	0,30	0,32	1,8166	2,4086	11,41	0,1141
4	0,15	—0,8239	—0,336	0,30	0,26	1,641	2,1755	19,98	0,1998
5	0,20	—0,6989	—0,330	0,25	0,204	1,3328	1,7673	35,0	0,35
6	0,2365	—0,626	—0,328	0,205	0,168	1,0928	1,449	46,71	0,4671
7	0,32	—0,4948	—0,333	0,291	0,18	1,38	1,8297	32,70	0,327
8	0,405	—0,3925	—0,342	0,30	0,26	1,6408	2,175	19,9	0,199
9	0,473	—0,3251	—0,358	0,30	0,29	1,7287	2,2919	15,7	0,157
10	0,546	—0,2628	—0,361	0,30	0,30	1,752	2,33	14,27	0,1427

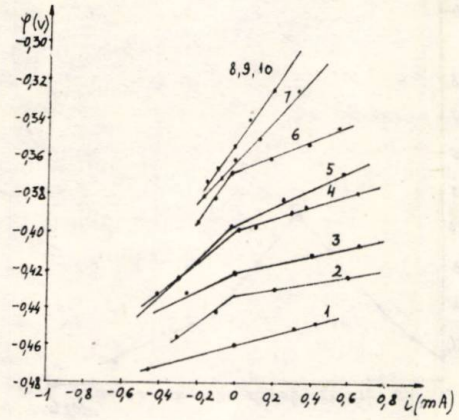


Fig. 1. Curbele de polarizare anodică şi catodică pentru OLC 42 cu viteza de baleiere 6 mV/min, în H_2SO_4 10% cu amestec de săruri cuaternare (I) în concentraţii:
1 — 0; *2* — 0,128; *3* — 0,2565; *4* — 0,513; *5* — 1,026; *6* — 1,428; *7* — 1,82; *8* — 2,1; *9* — 2,44; *10* — 3,13 g/l.

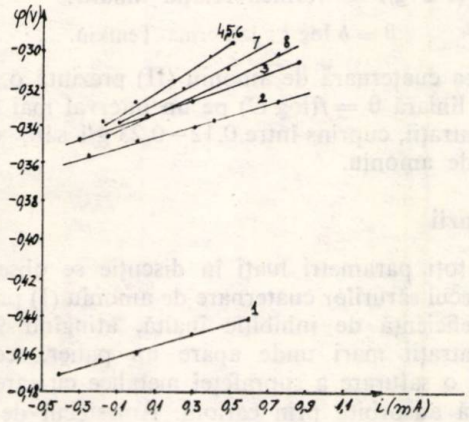


Fig. 2. Curbele de polarizare anodică şi catodică pentru OLC 42 cu viteză de baleiere 6 mV/min, în H_2SO_4 10% cu amestec de săruri cuaternare de amoniu (II) în concentraţii:
1 — 0; *2* — 0,09; *3* — 0,12; *4* — 0,20; *5* — 0,236; *6* — 0,32; *7* — 0,405; *8* — 0,473 g/l.

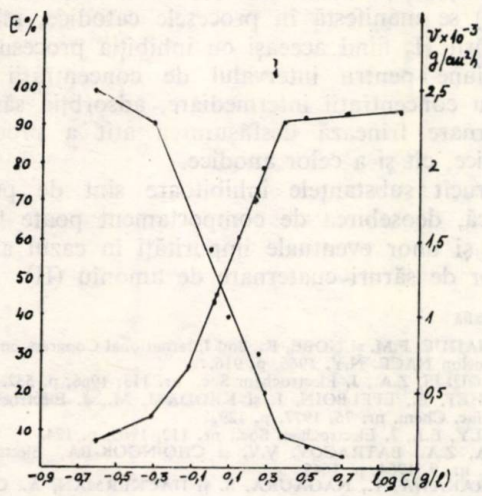


Fig. 3. Dependenţa vitezei de coroziune şi a eficienţei de inhibiţie de log. conc. pentru amestecul de săruri cuaternare (I).

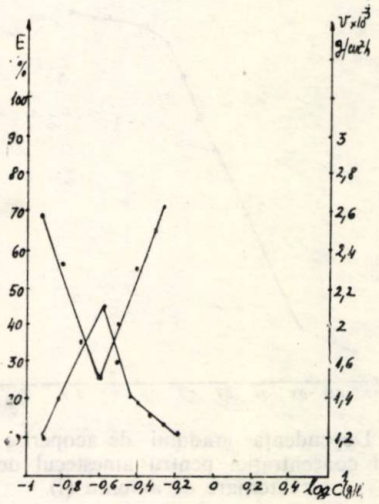


Fig. 4. Dependenţa vitezei de coroziune şi a eficienţei de inhibiţie de log. conc. pentru amestecul de săruri cuaternare (II).

Comparînd vitezele de coroziune în absenţa sărurilor cuaternare şi în prezenţa acestora la concentraţii variabile, s-a calculat eficienţa de inhibiţie a coroziunii, determinată de sărurile cuaternare de amoniu, după relaţia:

$$E\% = \frac{V_{cor} - V'_{cor}}{V_{cor}} \times 100$$

unde:

V_{cor} reprezintă viteza de coroziune a OLC 42 în H_2SO_4 10% fără sare cuaternară de amoniu;

V'_{cor} — viteza de coroziune în H_2SO_4 10% cu sare cuaternară.

S-a reprezentat grafic (fig. 3 şi 4) dependenţa vitezei de coroziune şi a eficienţei de inhibiţie a sării cuaternare de logaritmul concentraţiei.

Micşorarea vitezei de coroziune în prezenţa sării cuaternare se datoreşte adsorbţiei acesteia pe metale, în soluţii apoase.

Prin urmare, în domeniul studiat, zona potenţialului de coroziune, moleculele de apă adsorbite sînt înlocuite prin cationi. Are loc o interacţiune între suprafaţa metalică acoperită cu anioni şi azotul cationului.

Rezultă că adsorbţia sărurilor cuaternare de amoniu se datoreşte unei co-adsorbţii anioni—cationi. Obţinerea unor eficienţe înalte de inhibiţie reprezintă rezultatul interacţiunii metal—anion—cation.

Din figura 3, care prezintă variaţia vitezei de coroziune şi a eficienţei de inhibiţie în funcţie de logaritmul concentraţiei sării cuaternare de amoniu (I), se observă trei zone distincte corespunzînd concentraţiilor mici, intermediare şi mari.

H a c k e r m a n [6] consideră o adsorbţie localizată şi specifică la concentraţii joase (acoperirea şi eficienţa sînt proporţionale cu concentraţia), o adsorbţie nelocalizată cu formarea unei legături metal-inhibitor la concentraţii intermediare (de obicei

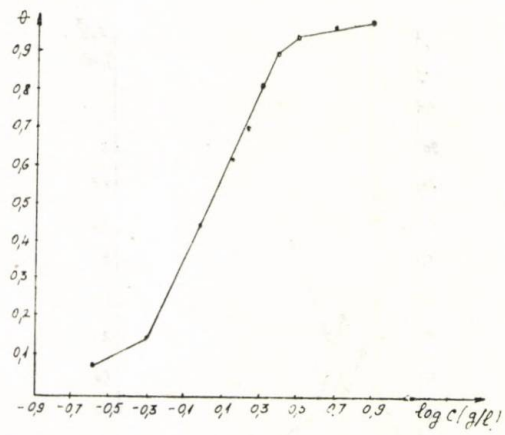


Fig. 5. Dependența gradului de acoperire de logaritmul concentrației pentru amestecul de săruri cuaternare de amoniu (I).

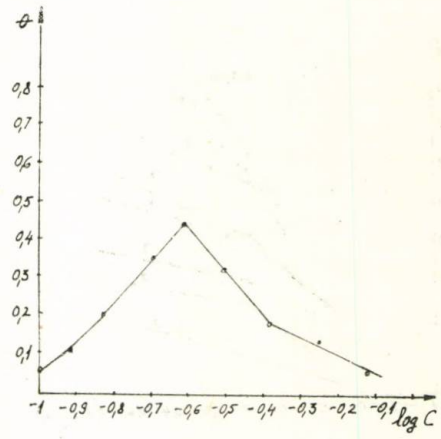


Fig. 6. Dependența gradului de acoperire de logaritmul concentrației pentru amestecul de săruri cuaternare de amoniu (II).

adsorbție fizică) și formare de complecși pe suprafață la concentrații înalte.

Pentru ultima zonă, se observă în figura 3 o aplatizare a curbelor.

În figura 4, care reprezintă variația vitezei de coroziune și a eficienței de inhibiție în funcție de logaritmul de concentrație pentru sare cuaternară de amoniu (II) apare un minim, respectiv un maxim la o anumită concentrație. H a c k e r m a n [7] presupune pentru astfel de curbe formarea unor cvasi-complecși care activează procesul de coroziune.

Minimul, respectiv maximul observat se poate datora și transformărilor suferite de moleculele de inhibitor în timpul procesului de coroziune. Este posibil ca sarea cuaternară (I) să formeze complecși solubili cu ionii metalici, care devin acceleratori ai coroziunii la concentrații înalte.

În figurile 5 și 6 se prezintă dependența gradului de acoperire calculat cu ajutorul relației:

$$\theta = 1 - \frac{V'_{cor}}{V_{cor}}$$

unde V'_{cor} reprezintă viteza de coroziune în H_2SO_4 10% în prezența sării cuaternare de amoniu, iar V_{cor}, viteza de coroziune în H_2SO_4 10%. Gradele de acoperire sînt proporționale cu eficiențele de inhibiție pentru coroziunea oțelului OLC42. Acest fapt arată că pentru oțel OLC42, se poate considera o relație de forma [18]:

$$E\,\% = K\theta$$

Pentru încadrarea adsorbției sărurilor cuaternare (I, II) într-un anumit tip de izotermă, s-au luat în considerație principalele tipuri de izoterme, utilizate pe scară largă în studiile privind inhibitorii de coroziune, respectiv, izotermele Freundlich, Langmuir Temkin și Frumkin.

Relația grad de acoperire θ—concentrație nu permite trasarea unei izoterme de adsorbție pentru tot domeniul de concentrații studiat. Pentru concentrații intermediare de inhibitor (*I*), cuprinse între 0,513 și 3 g/l se verifică relația liniară:

$$\theta = b \log c\,;\ \text{izoterma Temkin.}$$

Sarea cuaternară de amoniu (II) prezintă o dependență liniară $\theta = f(\log C)$ pe un interval mai mic de concentrații, cuprins între 0,12—0,23 g/l sare cuaternară de amoniu.

Concluzii

La toți parametri luați în discuție se observă că amestecul sărurilor cuaternare de amoniu (I) prezintă:

a) eficiență de inhibiție înaltă, atingînd 95% la concentrații mari unde apare un palier, ceea ce indică o saturare a suprafeței metalice cu sarea cuaternară adsorbită prin cationi. Amestecul de săruri cuaternare prezintă o eficiență de inhibiție mai mică, atingînd valori maxime de 46,7% pe un domeniu de concentrație mai restrîns, 0,09—0,236 g/l. O creștere a concentrației în sare cuaternară (II) are un efect activator asupra procesului de coroziune;

b) acțiunea amestecului de săruri cuaternare (I) și (II) se manifestă în procesele catodice, inhibiția degajării H_2 fiind aceeași cu inhibiția procesului de coroziune pentru intervalul de concentrații mici; pentru concentrații intermediare, adsorbția sărurilor cuaternare frînează desfășurarea atît a proceselor catodice, cît și a celor anodice.

Întrucît substanțele inhibitoare sînt de puritate tehnică, deosebirea de comportament poate fi atribuită și unor eventuale impurități în cazul amestecurilor de săruri cuaternare de amoniu (II).

Bibliografie

1. DONAHUE, F.M. și NOBE, R., 2nd International Congress on Metalic Corrosion NACE. N.Y. 1966, p. 916.
2. FAROULIS, Z.A., J. Electrochem Soc., nr. 113, 1966, p. 532.
3. BECHET, B., EPELBOIN, I. și KEDDAM, M., J. Electrochem and Interfac. Chem. nr. 76, 1977, p. 129.
4. KELLY, E.J., J. Electrochem Soc., nr. 112, 1965, p. 124.
5. IOFA, Z.A., BATRACOV, V.V. și CHO-NGOK-BA, Electrochimica Acta, nr. 9, 1964, p. 1645.
6. MURAKAWA, T., NAGAURA, S. și HACKERMAN, A., Corrosion Sci., nr. 7, 1967, p. 79.
7. HACKERMAN, H., Journées de Corrosion de la Societé de Chimie — Industrielle, Paris, 1968.
8. KAMINSKI, M. și SZKLARSKO, S., Smialowsko. Corrosion Sci., nr. 13, 1973, p. 1.

Intrat în redacție: 24.II.1984

MIRCEA FĂRCĂȘANU
NICOLETA MARAZAN

Metodă și instalație de laborator pentru prepararea deuterurii de litiu

C.Z. 546.34

Se descriu o metodă și o instalație originale pentru prepararea deuterurii de litiu (LiD) cu grad înalt de puritate izotopică (98% at. D) și chimică. Materiile prime sînt litiul sub formă de pulbere metalică cu impurități uzuale, care se aduce la forma de litiu metalic pur (99,75 % greutate Li), și apa grea sub formă izotopic pură (99,8 % at. D). Etapele de prelucrare au loc la temperaturi pînă la 1 100°C și presiuni de ordinul 2—3 at. Atît metoda, cît și instalația, se pot adapta la prepararea în laborator a altor deuteruri sau a unor hidruri de metale alcaline, cu mare puritate.

Original method and plant for the preparation of lithium deuteride (LiD) having a high degree of isotopic (98% at. D) and chemical purity is described. The raw materials are lithium in the form of metallic powder with usual impurities, which is brought to the form of pure metallic lithium (99.75% Li wt) and heavy water in isotopic pure form (99.8% at. D). The processing steps proceed at temperatures up to 1 100°C and pressures of 2—3 at. Both the method and the plant can be adapted to the preparation in laboratory of other deuterides or of some highly pure alkaline metals hydrures.

Описываются оригинальный метод и установка для получения дейтерида лития (LID) высокой степени изотопной (98% ат. D) и химической чистоты. Сырьем являются литий в виде металлического порошка с обычными примесями который доводится до чистого лития (99,75% вес. Li) и изотопно чистая тяжелая вода (99,8% ат. D). Этапы переработки имеют место при температурах до 1100 °C и давлениях порядка 2—3 ат. Как метод, так и установа могут быть адаптированы для получения в лаборатории других дейтеридов или гибридов щелочных металлов высокой чистоты.

Deuterura de litiu este un reactiv specific donor de izotop D, utilizat în sinteza unor compuși organici și anorganici marcați cu deuteriu. Prepararea LiD a intrat în preocupările specialiștilor încă din anii 1930—1940 [1—3]. Mai recent, Lee și colaboratorii [4] descriu o metodă pentru obținerea deuterurii de litiu prin combinarea directă a elementelor, la cald, la presiune atmosferică:

$$2\,Li + D_2 \xrightarrow{700\,^{\circ}C} 2\,LiD \qquad (1)$$

Metoda este relativ laborioasă, pornește de la litiu metalic foarte pur — ca materie primă — și utilizează o instalație confecționată din materiale speciale, greu accesibile (sticlă-cuarț, nichel).

1. Metoda și instalația

Metoda prezentată aici pentru obținerea LiD utilizează o materie primă mai ușor accesibilă și mai puțin costisitoare decît litiul metalic pur, și anume, pulberea metalică de litiu, care conține însă diverse impurități, cum sînt sodiul, potasiul sau diverși compuși protonizați (hidruri). Produsul care se obține, LiD, are o puritate izotopică de minimum 98% at.D și conține minimum 99,5% greutate LiD. Procedeul implică două etape de lucru:

a) prepararea Li metalic pur, prin distilarea pulberii de litiu la 700 și apoi la 1 100°C;

b) prepararea LiD izotopic și chimic pură, prin reacția directă (1) a litiului cu deuteriu-gaz, la temperaturi pînă la 750°C și presiuni pînă la 2 atm.

Ambele etape de prelucrare se realizează în aceeași instalație (fig. 1), care este relativ simplă și ușor de adaptat scopurilor respective. Componentele instalației care vin în contact cu litiul sau cu deuterura de litiu sînt confecționate din oțel inox refractar.

Partea principală a instalației este reactorul (1), constituit dintr-o țeavă cu un capăt îndoit în unghi obtuz. În secțiunea orizontală a tubului de reacție, se plasează o nacelă (*8*), în care se introduce materialul metalic de prelucrat. Zona respectivă este încălzită cu un cuptor electric (*9*) exterior, temperatura fiind controlată cu un termocuplu (*10*), plasat la nivelul nacelei. În capătul oblic al tubului de reacție se poate fixa o sondă (*11*), răcită prin vehicularea în

Chim. MIRCEA FĂRCĂȘANU și chim. NICOLETA MARAZAN, Institutul de Tehnologie Izotopică și Moleculară — Cluj-Napoca.

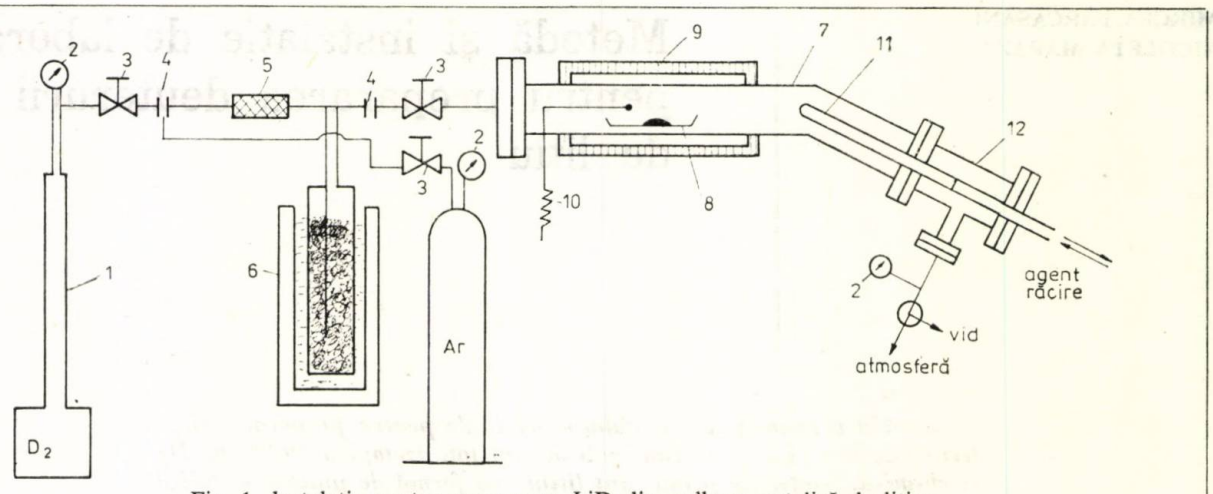


Fig. 1. Instalaţie pentru prepararea LiD din pulbere metalică de litiu:
1 — autoclavă pentru prepararea gazului D_2 sub presiune; *2* — manometru; *3* — ventil; *4* — joncţiuni demontabile; *5* — trapă cu P_2O_5; *6* — trapă răcită, cu sită moleculară 5A; *7* — reactor; *8* — nacelă; *9* — cuptor electric; *10* — termocuplu; *11* — sondă răcită; *12* — tub pentru montarea sondei.

interiorul ei a unui agent de răcire, montată într-un tub (*12*), care se racordează la reactor. Ansamblul se poate vida, sau se poate deschide spre atmosferă. La capătul orizontal al tubului de reacţie se racordează, după necesităţi, elementele de instalaţie utilizate în cele două etape de preparare a LiD, plecînd de la pulberea metalică de litiu.

2. Partea experimentală

a. *Prepararea Li metalic pur*

Pulberea metalică de litiu, care conţine impurităţi pînă la 3% gr. (tabelul 1), se distilează sub vid, în două faze, la temperaturi diferite, pentru obţinerea, în final, a litiului metalic pur.

În prima fază, reactorul în care este plasată nacela cu pulbere metalică de litiu se încălzeşte treptat (100°C/h) pînă la 700°C, unde se menţine 3—4 ore. Se distilează astfel din pulberea de litiu impurităţile mai uşor volatile, care se colectează prin condensare pe sonda răcită plasată la capătul îndoit al reactorului.

Tabelul 1

PURIFICAREA PULBERII METALICE DE LITIU PRIN DISTILARE

Metal	p.t., °C	p.f., °C	Concentraţia în pulberea de litiu % gr.	Concentraţia în Li metalic distilat, % gr.
Li	186	1 336	97,00	99,75
Na	98	880	2,10	0,06
K	63	760	0,80	0,08
Mn	1 250	2 100	0,02	0,11

În a doua fază, după ce sonda, reactorul şi tubul (12) s-au curăţit foarte bine de condensul metalic, în nacela (*8*) se distilează litiul, la 1 000—1 100°C, timp de 4—5 ore. Impurităţile mai greu volatile rămîn în nacelă, în timp ce Li se colectează condensat în zonele reci.

Înainte de începerea fiecărei faze de purificare a pulberii metalice de litiu, reactorul, cu sonda montată, se ţine timp de 24 de ore în curent de argon purificat, la 1 000—1 100°C. După terminarea fiecărei faze de distilare sub vid la temperatură înaltă, instalaţia se răceşte treptat pînă la temperatura camerei, sub curent de argon purificat.

Dintr-o pulbere metalică de litiu cu conţinut de 97% în greutate Li, se obţine astfel Li metalic cu o concentraţie de minimum 99,75% gr. Li, analizat prin spectrofotometrie de absorbţie atomică, avînd ca principală impuritate rămasă — manganul (tabelul 1).

Randamentul procesului de prelucrare este sensibil influenţat de dificultatea menţinerii unui gradient corespunzător de temperatură între zona încălzită la temperaturi înalte, în reactor, şi zona de condensare pe sonda răcită.

Litiul în stare pură obţinut astfel trebuie păstrat în atmosferă inertă sau sub parafină, deoarece reacţionează violent (uneori, cu autoaprindere) cu apa şi oxigenul din atmosferă şi se impurifică cu protiu prin hidrurare.

b. *Prepararea deuterurii de litiu*

Reacţia (1) este de fapt un proces fizico-chimic de absorbţie — solvire a deuteriului în metalul alcalin, însoţit de degajarea unei cantităţi relativ mari de căldură. Obţinerea unei deuteruri de litiu cu minim de metal alcalin nereacţionat se face la temperaturi înalte şi presiuni de gaz D_2 superioare celei atmosferice, printr-un proces de solvire treptată a gazului în metal; cantitatea de gaz D_2 absorbită de o cantitate dată de Li metal variază cu temperatura şi presiunea la care are loc procesul.

Metoda propusă în lucrare constă în realizarea unei succesiuni continue de cicluri de absorbţie a gazului D_2 în masa de Li metalic, la temperatură crescînd treptat pînă la 750°C. procesul de formare a LiD fiind controlat prin urmărirea variaţiei în timp a presiunii gazului D_2 în incinta reactorului.

Litiul metalic obţinut prin distilare se spală cu eter de petrol, se plasează în nacelă şi se introduce rapid în reactorul prin care trece un curent de argon purificat. Pentru a îndepărta urmele de solvent, reactorul se încălzeşte lent la 100°C timp de 1—1 1/2 oră.

Gazul D_2 se prepară într-o autoclavă prin reacţia apei grele (99,8% at. D) cu sodiu metalic:

$$2\,Na + 2\,D_2O \rightarrow 2\,NaOD + D_2 \qquad (2)$$

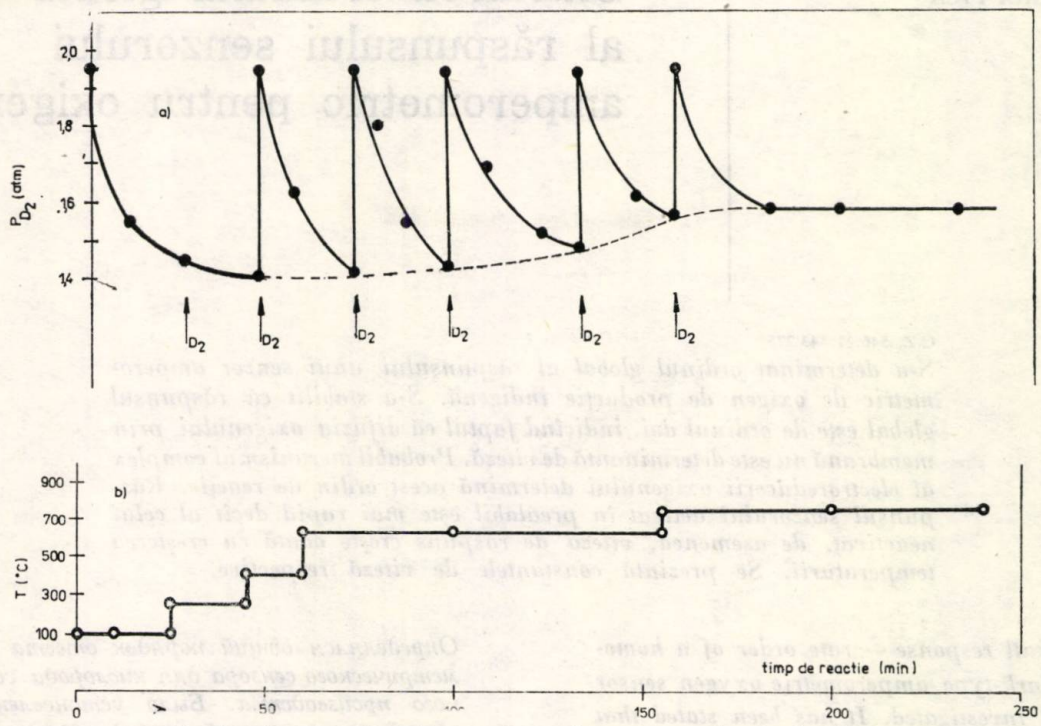


Fig. 2. Diagrame înregistrate la prelucrarea unei şarje de LiD:
a — variaţia în timp a presiunii gazului D_2 în reactor; *b* — variaţia în timp a temperaturii în reactor.

Reacţionînd cantităţi de sodiu şi apă grea corespunzătoare, se obţine o sursă de gaz D_2 sub presiune (pînă la 10 atm), care se purifică înainte de a fi introdus în reactor.

Înainte de a începe prepararea deuterurii, se evacuează argonul din reactorul în care se află deja introdus şi uscat litiul metalic, prin spălare timp de 2—3 ore cu gaz D_2.

Figura 2 prezintă diagramele de variaţie în timp a temperaturii, respectiv, a presiunii gazului D_2 în reactor, la prepararea unei şarje de LiD din cantităţi de ordinul 2—4 g Li metalic.

Periodic, reactorul (cu o capacitate de ordinul sutelor de Ncm^3 gaz) se încarcă cu deuteriu la 1,95 atm. se închide şi se urmăreşte scăderea presiunii în incintă datorită absorbţiei D_2 în Li şi formării LiD. Se observă scăderea treptată a cantităţii de gaz D_2 consumat în reactor în unitatea de timp, temperatura în reactor crescîndu-se treptat pentru a favoriza reacţia (1) de saturare a litiului cu deuteriu şi formarea deuterurii. Palierul de presiune a D_2 în reactor, care s-a înregistrat timp de 1—2 ore la temperatura de 750°C (fig. 2), a corespuns conversiei practic complete (99,8%) a Li metalic la LiD, confirmată de analiza prin spectrofotometrie atomică a deuterurii alcaline.

Concentraţia izotopică a deuterurii de litiu obţinută astfel este de minimum 98% at. D, controlată prin rezonanţă magnetică nucleară.

3. Concluzii

Metoda şi instalaţia descrise pentru obţinerea deuterurii de litiu de înaltă puritate izotopică şi chimică se pot utiliza la prepararea litiului metalic pur şi a deuterurii de litiu cu mijloace şi materiale accesibile şi mai puţin costisitoare. Controlul procesului se poate face fără întreruperea prelucrării şi cu o siguranţă bună asupra randamentului conversiei Li → LiD, prin controlul presiunii gazului D_2 în reactor.

Metoda şi instalaţia se pot adapta la obţinerea la scară de laborator a hidrurilor sau deuterurilor altor metale alcaline.

Bibliografie

1. ZINDTL, E. şi HARDER, A., Z. Physik. chim. (Leipzig), **14B**, 1931 p. 365 în ed. Herber, R.H., Inorganic Isotopic Synthesis, W.A. BEMJAMIN, Inc., New York, 1962, p. 20.
2. ZINDTL, E. şi HARDER, A., Z. Physik. chim. (Leipzig), **28B**, 1935, p. 478 în ed. Herber, R.H., Inorganic Isotopic Synthesis, E.A. BENJAMIN, Inc., New York, 1962, p. 22.
3. HACHSPILL, L. şi BARACCO, A., Bull. Soc. Chim. Belges, **6**, 1939, p. 91.
4. LEE, A.F., HOLDING, C. şi ROSS, W.A., J. Appl. Chem. (London), **8**, 1969, p. 321.

Intrat în redacţie: 14.V.1984

LADISLAU KÉKEDY
ELENA MARIA PICĂ

Stabilirea ordinului global al răspunsului senzorului amperometric pentru oxigen

C.Z. 546.21:543.275

S-a determinat ordinul global al răspunsului unui senzor amperometric de oxigen de producție indigenă. S-a stabilit că răspunsul global este de ordinul doi, indicînd faptul că difuzia oxigenului prin membrană nu este determinantă de viteză. Probabil mecanismul complex al electroreducerii oxigenului determină acest ordin de reacție. Răspunsul senzorului activat în prealabil este mai rapid decît al celui neactivat, de asemenea, viteza de răspuns crește odată cu creșterea temperaturii. Se prezintă constantele de viteză respective.

The overall response — rate order of a home-made Clark-type amperometric oxygen sensor has been investigated. It has been stated that the response-rate is of second order indicating that the diffusion of the oxygen through the membrane is not rate-determining. Perhaps the rather complex mechanism of electroreduction of the oxygen determines this second order rate. The response of the sensor was faster when the cathode was previously activated, as well as at elevated temperatures. The corresponding rate constants are presented.

Определялся общий порядок ответа амперометрического сензора для кислорода собственного производства. Было установлено, что общий ответ имеет второй порядок указывая на то, что диффузия кислорода через мембрану не является определяющей для скорости. Вероятно, сложный механизм электровосстановления кислорода определяет этот порядок реакции. Ответ предварительно активированного сензора является более быстрым чем ответ неактивированного сензора. Также, скорость ответа растет вместе с ростом температуры. Приводятся соответствующие константы скорости.

Senzorul amperometric pentru oxigen cu membrană realizat în cadrul Facultății de Tehnologie Chimică din Cluj-Napoca [1], a fost descris într-o lucrare anterioară [2].

În lucrarea de față s-a stabilit ordinul global al răspunsului senzorului. În acest scop, s-au înregistrat mai întîi curbe ale saltului de curent, obținute prin introducerea senzorului din proba lipsită de oxigen, în proba cu oxigen — curent de creștere —, apoi în mod analog, din proba cu oxigen în proba lipsită de oxigen — curent de descreștere. Aceste determinări au fost efectuate atît în mediu gazos (gaz inert—aer), cît și în lichid (soluție de sulfit de sodiu 5% — apă distilată saturată cu aer).

Partea experimentală

Curbele curent—timp s-au înregistrat cu polarograful Radelkis OH-102.

În mediu lichid, s-a utilizat atît senzorul activat (electrozi formați, menținuți la $E = -0{,}9$ V, în soluție de sulfit de sodiu, timp de două zile de la asamblarea senzorului), cît și senzorul neactivat (imediat după asamblarea senzorului).

În mediu gazos, s-a utilizat senzorul neactivat.

Curbele curent—timp s-au înregistrat la temperatura de 15°C și, de asemenea, la diferite temperaturi în intervalul 15—30°C, din 5 în 5°C. Temperatura s-a menținut constantă cu ajutorul unui ultratermostat tip U — 20, VEB — R.F.G.

S-au efectuat cîte trei înregistrări de curbe ale saltului de curent pe zi, în ambele sensuri, timp de două zile pentru fiecare caz în parte.

Aspectul general al curbelor este reprezentat în figura 1.

În vederea stabilirii ordinului global al răspunsului senzorului, curbele înregistrate s-au liniarizat. S-au testat în acest scop, pe rînd, ecuații pentru ordinul unu și doi. Ecuațiile utilizate au fost următoarele:

a) de ordinul întîi, pentru sensul creșterii curentului:

$$i_c = i_{l_c}(1 - e^{-\lambda t}) \qquad (1)$$

respectiv, pentru sensul descreșterii curentului:

$$i_d = i_{l_d} \cdot e^{-\lambda t} \qquad (2)$$

Prof. dr. chim. LADISLAU KÉKEDY, Universitatea din Cluj-Napoca. Facultatea de Tehnologie Chimică.
Chim. ELENA MARIA PICĂ, Institutul Politehnic — Cluj-Napoca. Facultatea de Mecanică.

unde:

i_c şi i_d sînt curentul de creştere, respectiv, de descreştere;

i_{l_c} şi i_{l_d} — curentul limită, reprezentat prin curentul care corespunde timpului de răspuns al senzorului necesar atingerii a 95%, respectiv, 5%, din valoarea staţionară a curentului (fig. 1);

λ — constanta timpului de răspuns a senzorului.

b) de ordinul doi, pentru sensul creşterii curentului:

$$di/dt = k_c (i_{l_c} - i_c)^2 \quad (3)$$

respectiv, pentru sensul descreşterii curentului:

$$di/dt = k_d \cdot i_d^2 \quad (4)$$

unde: k_c şi k_d sînt constantele de viteză globală, de creştere şi, respectiv, de descreştere a curentului.

Ecuaţiile (1) şi (2) s-au logaritmat, obţinîndu-se:

$$\log \frac{i_{l_c}}{i_{l_c} - i_c} = \lambda \cdot t \cdot 2{,}303 \quad (5)$$

$$\log \frac{i_{l_d}}{i_d} = \lambda \cdot t \cdot 2{,}303 \quad (6)$$

Ecuaţiile (3) şi (4) s-au integrat. Deoarece curentul este proporţional cu concentraţia c_o, se poate înlocui „i" cu „c_0" şi se obţine:

$$i_{l_c}/i_c = \frac{1}{c_o \cdot k_c \cdot t} + 1 \quad (7)$$

$$i_{l_d}/i_d = c_o \cdot k_d \cdot t + 1 \quad (8)$$

unde c_0 reprezintă concentraţia de oxigen (p.p.m. O_2) în probă la temperatura şi presiunea de lucru. Concentraţia de oxigen în apă saturată cu aer, corespunzătoare unei anumite temperaturi la presiunea atmosferică se obţine din tabele de solubilitate a oxigenului din aer în apă [3]. Pentru o presiune diferită de presiunea atmosferică se face corecţia corespunzătoare [4]. Pentru temperaturile indicate c_o este: 9,40 p.p.m. O_2 la 15°C; 8,62 p.p.m. O_2 la 20°C; 7,81 p.p.m. O_2 la 25°C şi 7,25 p.p.m. O_2 la 30°C.

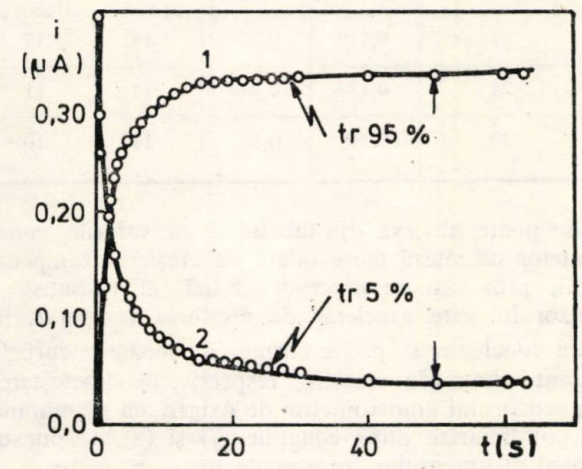


Fig. 1. Curbe ale saltului de curent în funcţie de timp, obţinute cu senzorul amperometric pentru oxigen cu membrană de polietilenă, în mediu lichid, la $t = 15$°C:

1 — curent de creştere; *2* — curent de descreştere; $t_{r_{95\%}}$, $t_{r_{5\%}}$ — timpul de răspuns al senzorului, necesar atingerii a 95%, respectiv, 5% din valoarea maximă a curentului senzorului.

În conformitate cu ecuaţiile (5—8) s-au reprezentat grafic: $\log i_{l_c}/(i_{l_c} - i_c) = f(t)$; $\log i_{l_d}/i_d = f(t)$; $i_{l_c}/i_c = f(1/t)$ şi $i_{l_d}/i_d = f(t)$.

S-au obţinut relaţii liniare numai în cazul ecuaţiilor (7) şi (8), procesul global fiind deci de ordinul doi.

S-au calculat ecuaţiile dreptelor celor mai probabile utilizînd statistica liniei drepte [5]. Valoarea pantei din ecuaţia (7) s-a egalat cu raportul $1/c_o \cdot k_c$ şi din ecuaţia (8) cu $c_o \cdot k_d$. Din aceste egalităţi s-a calculat k_c şi k_d, după înlocuirea lui c_0, corespunzător condiţiilor de lucru.

În continuare, se prezintă rezultatele experimentale obţinute în următoarele condiţii:

1. *Senzor activat, utilizat în mediu lichid*

Pentru concizie se prezintă numai ecuaţiile dreptelor celor mai probabile. Astfel, următoarele ecuaţii corespund mediei determinărilor efectuate în cele două zile, în ordinea numerotării ecuaţiilor, pentru sensul creşterii curentului:

$$i_{l_c}/i_c = 0{,}940 + 1{,}545 \cdot 1/t \quad (9)$$

$$i_{l_c}/i_c = 0{,}955 + 1{,}585 \cdot 1/t \quad (10)$$

şi pentru sensul descreşterii curentului:

$$i_{l_d}/i_d = 0{,}984 + 0{,}781 \cdot t \quad (11)$$

$$i_{l_d}/i_d = 0{,}914 + 0{,}749 \cdot t \quad (12)$$

Din panta ecuaţiilor (9) şi (10), s-a calculat constanta globală de viteză k_c, din panta ecuaţiilor (11) şi (12) s-a calculat k_d, concentraţia oxigenului fiind egală cu 9,40 p.p.m. O_2 pentru condiţiile de lucru utilizate. Valorile obţinute sînt înscrise în tabelul 1.

Din tabelul 1 se poate observa că valoarea constantei k_d este mai mare decît valoarea constantei k_c.

2. *Senzor neactivat, utilizat în mediu lichid*

Ecuaţiile dreptelor celor mai probabile, calculate pentru dreptele obţinute din datele experimentale, corespunzînd mediei determinărilor efectuate în cele

Tabelul 1

VALORILE CONSTANTELOR DE VITEZĂ GLOBALĂ ŞI ALE TIMPULUI DE RĂSPUNS; SENZOR ACTIVAT UTILIZAT ÎN MEDIU LICHID

Ziua	Constanta de viteză		Timpul de răspuns, s	
	k_c, 1/s p.p.m.	k_d, s·p.p.m.	$t_{r_{95\%}}$	$t_{r_{5\%}}$
întîi	0,069	0,083	21	21
a doua	0,067	0,080	28	23

două zile, în ordinea numerotării ecuațiilor, pentru sensul creșterii curentului, sînt următoarele:

$$i_{l_c}/i_c = 0{,}847 + 5{,}401 \cdot 1/t \quad (13)$$

$$i_{l_c}/i_c = 0{,}813 + 4{,}387 \cdot 1/t \quad (14)$$

și pentru sensul descreșterii curentului:

$$i_{l_d}/i_d = 0{,}836 + 0{,}343 \cdot t \quad (15)$$

$$i_{l_d}/i_d = 0{,}878 + 0{,}369 \cdot t \quad (16)$$

Din panta ecuațiilor (13) și (14) s-a calculat constanta de viteză globală k_c, din panta ecuațiilor (15) și (16) s-a calculat k_d, ținînd cont că concentrația oxigenului este egală cu 9,40 p.p.m. O_2, pentru condițiile de lucru utilizate. Valorile obținute sînt înscrise în tabelul 2.

Tabelul 2

VALORILE CONSTANTELOR DE VITEZĂ GLOBALĂ ȘI ALE TIMPULUI DE RĂSPUNS; SENZOR NEACTIVAT, UTILIZAT ÎN MEDIU LICHID

Ziua	Constanta de viteză		Timpul de răspuns, s	
	k_c, 1/s p.p.m.	k_d, s·p.p.m.	$t_{r_{95\%}}$	$t_{r_{5\%}}$
întîi	0,021	0,036	30	30
a doua	0,024	0,039	33	33

Din tabelul 2 se observă că valorile constantelor de viteză ale senzorului neactivat sînt mai mici decît valorile constantelor de viteză ale senzorului activat (tabelul 1).

3. *Senzor neactivat, utilizat în mediu gazos*

Se prezintă numai ecuațiile dreptelor celor mai probabile, calculate pentru dreptele obținute din datele experimentale. Astfel, următoarele ecuații corespund mediei determinărilor efectuate, pentru sensul creșterii curentului:

$$i_{l_c}/i_c = 0{,}887 + 4{,}421 \cdot 1/t \quad (17)$$

și pentru sensul descreșterii curentului:

$$i_{l_d}/i_d = 0{,}969 + 0{,}446 \cdot t \quad (18)$$

Din panta ecuației (17) s-a calculat constanta k_c, din panta ecuației (18) s-a calculat constanta k_d, concentrația oxigenului fiind egală cu 9,40 p.p.m. O_2, pentru condițiile de lucru utilizate. S-au obținut astfel valorile: $k_c = 0{,}026$ [1/s·p.p.m.], ($t_{r_{95\%}} = 30$ s) și $k_d = 0{,}047$ [s·p.p.m.], ($t_{r_{5\%}} = 29$ s).

Comparîndu-le cu valorile obținute în mediu lichid, prezentate în tabelul 2, se constată că aceste valori sînt cu ceva mai mari în mediu gazos decît în mediu lichid. Rezultă că procesul global al răspunsului senzorului neactivat se desfășoară mai lent în mediu gazos.

4. *Senzor activat, utilizat în mediu lichid la diferite temperaturi*

Ecuațiile dreptelor celor mai probabile calculate pentru dreptele obținute din datele experimentale, care corespund mediei determinărilor efectuate la temperaturile de lucru 15, 20, 25, 30°C, în ordinea numerotării ecuațiilor, sînt următoarele: pentru sensul creșterii curentului:

$$i_{l_e}/i_c = 0{,}889 + 1{,}509 \cdot 1/t \quad (19)$$

$$i_{l_c}/i_c = 0{,}918 + 0{,}987 \cdot 1/t \quad (20)$$

$$i_{l_c}/i_c = 0{,}911 + 0{,}931 \cdot 1/t \quad (21)$$

$$i_{l_c}/i_c = 0{,}911 + 0{,}719 \cdot 1/t \quad (22)$$

și, respectiv, pentru sensul descreșterii curentului:

$$i_{l_d}/i_d = 0{,}849 + 1{,}138 \cdot t \quad (23)$$

$$i_{l_d}/i_d = 0{,}889 + 1{,}474 \cdot t \quad (24)$$

$$i_{l_d}/i_d = 0{,}885 + 1{,}905 \cdot t \quad (25)$$

$$i_{l_d}/i_d = 0{,}896 + 2{,}226 \cdot t \quad (26)$$

Din panta ecuațiilor (19—22) s-a calculat k_c, din panta ecuațiilor (23—26) s-a calculat k_d, ținînd cont de concentrația oxigenului la fiecare temperatură de lucru. Valorile obținute sînt înscrise în tabelul 3.

Tabelul 3

VALORILE CONSTANTELOR DE VITEZĂ GLOBALĂ ȘI ALE TIMPULUI DE RĂSPUNS; SENZOR ACTIVAT, UTILIZAT ÎN MEDIU LICHID, LA DIFERITE TEMPERATURI

Temperatura, °C	Constanta de viteză		Timpul de răspuns, s	
	k_c, 1/s·p.p.m.	k_d, s·p.p.m.	$t_{r_{95\%}}$	$t_{r_{5\%}}$
15	0,070	0,121	16	15
20	0,119	0,171	14	13
25	0,138	0,244	13	11
30	0,191	0,307	10	10

Se poate observa din tabelul 3 că valorile constantelor de viteză cresc odată cu creșterea temperaturii, prin urmare procesul global al răspunsului senzorului este accelerat de creșterea temperaturii.

În concluzie, se poate afirma că, deoarece curbele curent—timp (de creștere, respectiv, de descreștere) ale senzorului amperometric de oxigen cu membrană se pot liniariza după ecuațiile (7) și (8), răspunsul global al senzorului corespunde unui ordin doi.

Difuzia oxigenului prin membrană nu poate fi considerată ca fiind etapa determinantă de viteză, deoarece procesul de difuzie se desfășoară după o ecuație de ordinul unu. Procesul de electroreducere a oxigenului desfășurîndu-se în mai multe etape [6], acesta poate determina un ordin global doi.

Deoarece valorile obţinute pentru constantele de viteză k_c şi k_d pentru senzorul activat (tabelul 1) sînt mai mari decît pentru senzorul neactivat (tabelul 2), rezultă că, pentru a se obţine un răspuns rapid, este necesar ca senzorul să se activeze.

Creşterea valorilor constantelor de viteză cu creşterea temperaturii, precizează că procesul global al răspunsului senzorului este accelerat de creşterea temperaturii.

Aceleaşi ecuaţii (7) şi (8) au fost găsite valabile pentru răspunsul senzorului de hidrogen sulfurat cu membrană de teflon [7] iar ecuaţiile (5) şi (6) au fost valabile pentru răspunsul senzorului de monoxid de carbon [8], respectiv, de oxid de azot [9].

Bibliografie

1. KÉKEDY, L., PIRĂU, E.M., FODOR, A. şi POP, T., „Senzor pentru măsurarea conţinutului de oxigen", Certificat de inventator nr. 73629, 1979.
2. KÉKEDY, L. şi PIRĂU, E.M., Rev. Chim. (Bucureşti), **27**, nr. 3, 1976, p. 245.
3. * * * STAS 6536-62 „Determinarea oxigenului dizolvat în apă". Industria alimentară (N.01).
4. SLEVOGT, K., SEELOS, E., HEILBOCK, J. şi RAUTENSTRAUCH, W. Vom Wasser, Band **32**, 1970, Verlag Chemie GmbH, Weinheim, p. 123
5. CEAUŞESCU, D., „Tratarea statistică a datelor chimico-analitice" Ed. Tehnică, Bucureşti, 1982, p. 208 u.
6. HOARE, J.P., „The Electrochemistry of Oxygen", Interscience Publishers, New York, London, Sydney, Toronto, 1968.
7. SEDLAK, J.M. şi BLURTON, K.F., Talanta **23**, 1976, p. 445.
8. BAY, H.W., BLURTON, K.F., SEDLAK, J.M. şi VALENTINE A.M. Anal. Chem., **46**, 1974, p. 1837.
9. SEDLAK, J.M. şi BLURTON, K.F., Talanta **23**, 1976, p. 811.

Intrat în redacţie: 4.V.1984

recenzii

R. ALTMAN, G. BRANDES, O. REGEN şi J. SCHNEIDER: Chemisch-technische Stoffwerte — eine Datensammlung. **Culegere de date fizico-chimice.** VEB Deutscher Verlag für Grundstoffindustrie, Leipzig, R.D.G., 1984, 216 pag.

Apărută în editura pentru industria materiilor prime, cartea este o culegere de date care se adresează studenţilor şi corpului profesoral de la facultăţile şi şcolile tehnice de chimie, precum şi chimiştilor şi inginerilor care lucrează în laboratoare şi industrie. Cartea poate fi consultată pentru date caracteristice referitoare la diferite substanţe, reacţii sau tehnologii în scopul aprecierii şi evaluării unor procese chimice şi de tehnologie chimică. De aceea, după cum afirmă autorii, criteriile principale pentru selecţionarea şi gruparea datelor conţinute în cele 70 de tabele au fost dictate de cerinţe practice.

Lucrarea constă, în esenţă, dintr-o înşiruire de tabele de date. Autorii rezumă, în general, notele explicative care preced unele tabele la indicaţii pentru utilizarea lor şi la definirea notaţiilor folosite. Informaţiile sînt grupate în patru secţiuni. Prima conţine şase tabele cuprinzînd unităţile fundamentale şi derivate ale Sistemului internaţional de unităţi (SI), prefixele SI, alte unităţi care nu aparţin SI împreună cu relaţiile corespunzătoare de transformare în unităţi SI, precum şi o selecţie de constante fizice şi de caracteristici ale unor particule elementare. Secţiunea a doua cuprinde date caracteristice pentru elemente chimice şi compuşi anorganici. Datele sînt prezentate în 26 de tabele, care cuprind: proprietăţile elementelor chimice (configuraţie electronică, densitate, punct de topire, de fierbere, conductivitate termică, călduri specifice, entropia standard molară, entalpia de topire molară, entalpiile de topire şi vaporizare molare, structura şi starea de agregare), energiile lor de ionizare, afinităţile electronice, entalpiile de reţea pentru cristale ionice, energii de disociere a compuşilor anorganici şi organici, electronegativităţile elementelor în scara Pauling recalculate de Allred, ionicităţile legăturilor simple, momente dipolare ale unor molecule anorganice în fază gazoasă proprietăţi ale compuşilor anorganici (formulă, structură, masă molară, culoare, densitate, punct de topire şi de fierbere, solubilitate, căldura specifică molară, entalpia de formare molară standard, entropia molară standard, entalpia liberă molară standard, entalpiile de topire şi de vaporizare molare), razele atomice şi ionice ale elementelor, după Cottrell, energii medii de legătură pentru legături simple, după Pauling, date privind disocierea electrolitică şi protoliza, echilibre de dizolvare, stabilităţi ale ionilor complecşi, constante de formare pentru cationi EDTA complecşi, amestecuri tampon, soluţii tampon standard, coeficienţi de activitate, entalpii de dizolvare pentru substanţe anorganice, entalpii de hidratare ale ionilor, potenţiale standard electrochimice pentru perechi redox, electrozi de referinţă, dependenţa de temperatură a potenţialului electrozilor de referinţă, date de conductivitate electrică pentru lichide anorganice, săruri topite, substanţe organice lichide, soluţii standard, soluţii apoase de săruri, acizi şi baze, conductivităţi limită pentru cationi şi anioni în soluţii diluate, rezistivităţi).

Cea de a treia parte se referă la combinaţiile organice. Cele cinci tabele mari cuprind: proprietăţi ale unei selecţii de combinaţii organice grupate pe clase (formulă, masă molară, trimiterea la Beilstein, densitate, puncte de tranziţie de fază, indice de refracţie, solubilitate); proprietăţile termodinamice ale acestor combinaţii, listă de solvenţi, momente dipolare, o selecţie de agenţi de uscare şi indicatori. În plus, este dată o nomogramă pentru aprecierea punctelor de fierbere la distilarea în vid.

Ultima parte cuprinde date fizico-chimice utilizate în calcule tehnologice: tensiuni superficiale, caracteristicile aerului (compoziţie chimică, solubilitate în apă, caracteristicile aerului uscat, entalpia aerului umed), umiditatea gazelor saturate, solubilitatea gazelor în apă, căldurile specifică medie şi reală a gazelor, proprietăţile fizice şi chimice ale apei (date generale, produs ionic, tensiune de vapori şi densitate, date la 101,325 kPa). Urmează apoi o serie de tabele cuprinzînd: a) date calorice şi critice pentru substanţe anorganice şi organice, densităţi şi viscozităţi dinamice ale lichidelor organice şi anorganice, căldurile specifice şi conductivităţile termice ale lichidelor anorganice, organice şi ale vaporilor lor, călduri de combustie şi puteri calorifice ale combustibililor solizi şi lichizi, precum şi a gazelor; b) proprietăţi fizice ale agenţilor frigorifici, amestecuri frigorifice, tabele de tensiuni de vapori pentru amoniac, bioxid de carbon, triclormonofluormetan, diclordifluormetan şi monoclordifluormetan; c) densităţi efective pentru substanţe granulate, coeficienţi liniari de dilatare a materialelor solide, sistematica notaţiei oţelurilor, compoziţia şi date de rezistenţă mecanică a principalelor oţeluri; d) standarde R.D.G. pentru materiale feroase importante; e) simboluri pentru polimeri, caracteristicile materialelor plastice şi elastomerilor; stabilitatea în diferite medii a materialelor polimerice şi elastomerilor; e) compoziţia şi proprietăţile sticlelor tehnice.

Toate informaţiile oferite ţin seama de nomenclatura IUPAC şi de Sistemul Internaţional de Unităţi, mai ales în privinţa unităţilor pentru presiune şi energie şi a nomenclaturii substanţelor organice.

RODICA MARCHIDAN

CONSTANTIN LUCA
ANDREI F. DĂNEȚ
CORNEL RADU

Metodă de determinare diferențiată în ape poluate a mercurului din compuși anorganici și organici

C.Z, 628.543.546.49:543.54

S-a studiat determinarea diferențiată a mercurului aflat sub formă de compuși anorganici și organomercurici din ape reziduale. În condițiile modului de lucru dat, borohidrura de sodiu reduce cantitativ mercurul la stare elementară, atît din compuși anorganici cît și organici. În aceleași condiții, clorura stanoasă reduce selectiv numai mercurul anorganic. După reducere, mercurul antrenat cu un curent de aer este determinat pe baza absorbției radiației de la 253,7 nm. Metoda a fost aplicată pe probe de ape reziduale, cu încărcare organică mare. Sensibilitatea determinării mercurului este de 0,01 p.p.m. Exactitatea determinărilor a fost verificată aplicînd metoda adaosurilor.

The paper studies the differential determination of mercury in the form of inorganic and organomercuric compounds from residual waters. Sodium in borohydride quantitatively reduces mercury to elementary state both in organic and inorganic compounds. Under the same conditions, the stannous chloride reduces selectively only the inorganic mercury. After reduction, mercury entraiend by an air tank of an atomic absorption spectrophotostream is determined on the basis of radiation absorption from 253.7nm. The method was applied to residual waters samples with high content of organics, The sensibility of mercury determination is of 0.01 p.p.m. The determinations were checked by applying the addings method.

Было изучено дифференцированное определение ртути, находящейся в виде неорганических и органических соединений в сточных водах. В данных рабочих условиях борогидрид натрия количественно восстанавливает ртуть до элементарного состояния, как из неорганических, так и из органических соединений. В тех же условиях хлористое олово (II) селективно восстанавливает только неорганическая ртуть После восстановления ртуть увлекается с помощью потока воздуха и дозируется на основе абсорбции излучения при 253,7 нм. Метод применялся для образцов сточных вод с большой органической нагрузкой. Чувствительность определения ртути 0,01 p.p.m. Точность определений проверялась методом добавок.

Mercurul este un poluant deosebit de periculos al biosferei, datorită marii sale volatilități și posibilității de a fi transformat în compuși organomercurici și acumulat astfel în lanțul trofic [1—4]. Peștii, în special, concentrează urmele de mercur din mediul acvatic, devenind foarte toxici [1, 2, 5, 6]. Mercurul concentrat în organismul viețuitoarelor este prezent mai ales sub formă de compuși organomercurici, în special metilmercur, compus foarte toxic. Clorura de metilmercur este de circa zece ori mai toxică decît clorura mercurică, iar timpul de înjumătățire în organismul uman este de 70 de zile, considerabil mai lung decît cel al unor compuși anorganici [7]. Din aceste motive, determinarea diferențiată a mercurului din ape prezintă un interes deosebit.

Metodele cele mai utilizate pentru determinarea mercurului anorganic din ape se bazează pe reducerea acestuia cu clorură stanoasă (în aceste condiții compușii organomercurici nu se reduc) și antrenarea într-un curent de aer a vaporilor de mercur prin cuva unui spectrofotometru de absorbție atomică [8—11]. Mercurul total din compuși organici și anorganici se determină frecvent tot prin absorbție atomică, dar după descompunerea substanțelor organice, fie pe cale umedă cu agenți oxidați [12—14], fie pe cale uscată prin combustie și piroliză [15—21]. Compușii organomercurici pot fi determinați și cromatografic [22—25], după extracție selectivă în solvenți organici.

În această lucrare, se prezintă o metodă de determinare diferențiată a mercurului din ape reziduale: mercurul total este redus cu borohidrură de sodiu, iar cel anorganic este redus selectiv cu clorură stanoasă; în ambele cazuri, mercurul este redus la starea elementară și determinat prin absorbție atomică. Conținutul în compuși organomercurici se calculează prin diferență.

Prof. dr. doc. CONSTANTIN LUCA — ICECHIM — București. Centrul de Chimie Fizică
Dr. chim. ANDREI F. DANEȚ și ing. CORNEL RADU, Institutul Politehnic — București. Facultatea de Tehnologie Chimică

Reactivi și aparate

Soluție etalon de Hg(II) cu titrul de 1000 μg/cm³, obținută prin dizolvarea cantității necesare de clorură mercurică p.a. în apă distilată.

Soluții etalon de CH_3Hg^+ *și* $C_2H_5Hg^+$ cu titrul de 100 μg/cm³, *respectiv*, $C_6H_5Hg^+$ cu titrul de 10 μg Hg/cm³, obținute prin dizolvarea cantităților necesare de CH_3HgCl, C_2H_5HgCl și $C_3H_5HgCH_3COO$ în 5—10 cm³ acetonă, urmată de completarea cu volumul necesar de apă distilată.

Soluții de lucru cu titrul de 1 μg Hg/cm³ și 0,2 μg Hg/cm³, obținute prin diluarea soluțiilor etalon. Soluțiile compușilor organomercurici s-au obținut prin diluare cu apă distilată, la care s-a adăugat soluție de $K_2Cr_2O_7$ 1% și HNO_3 concentrată p.a., astfel încît concentrația lor în soluția finală să fie 0,01% $K_2Cr_2O_7$ și 5% HNO_3 (v/v). Soluțiile de lucru au fost folosite imediat sau la maxim 2—3 zile de la preparare.

Soluția de $SnCl_2$ 10% în HCl 2M s-a preparat prin dizolvarea cantității necesare de $SnCl_2 \cdot 2\,H_2O$ p.a. în HCl concentrat la cald, urmată de diluarea cu apă distilată. Deoarece ambele substanțe pot conține urme de mercur, înainte de folosire prin soluție s-a barbotat aer. S-a lucrat cu reactiv proaspăt preparat. Apariția unei opalescențe impune înlocuirea reactivului.

Soluția de $NaBH_4$ 5% s-a obținut prin dizolvarea cantității necesare în apă distilată. Reactivul se descompune în timp și nu poate fi utilizat decît cîteva ore de la preparare.

Soluție de HCl 0,7%, $KBrO_3$ 0,01% și KBr 0,04%. S-a preparat prin dizolvarea reactivilor, în ordinea menționată, în apă distilată.

Soluție de $NH_2OH \cdot HCl$ 20% în apă distilată.

Determinările prin absorbție atomică s-au făcut la un spectrofotometru tip AAS 1 N, Carl Zeiss-Jena. S-au folosit lămpi cu catod cavitar de Hg Original Hanau și Cathodéon Ltd.

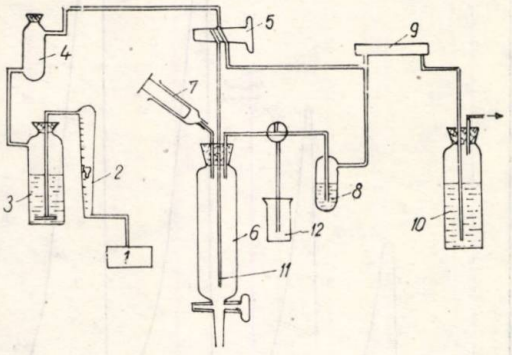


Fig. 1. Schema instalației folosite pentru determinarea Hg:

1 — pompă de aer; *2* — debitmetru; *3* — vas de reținere a vaporilor de Hg din aerul introdus în instalație; *4* — vas de uscare; *5* — robinet cu trei căi; *6* — vasul pentru reducerea Hg; *7* — seringă pentru introducerea reducătorului; *8* — vas de uscare; *9* — cuva spectrofotometrului; *10* — vas de reținere a vaporilor de Hg la ieșirea din instalație; *11* — capilară; *12* — vas cu soluție absorbantă.

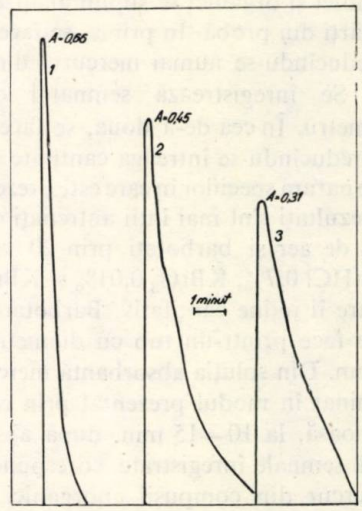


Fig. 2. Influența volumului de soluție asupra semnalului înregistrat:

1 — 10 ml; *2* — 40 ml; *3* — 80 ml. Conținutul de Hg al probei: 2 μg.

Partea experimentală. Modul de lucru

În figura 1, se prezintă schema instalației folosite pentru determinarea mercurului.

Prin instalație circulă aer debitat de pompa *1*. În vasele *3* și *10* se introduce o soluție de $KMnO_4$ 5% în H_2SO_4 10%, destinată reținerii vaporilor de mercur la intrarea și, respectiv, ieșirea din instalație. Vasul 4 conține $CaCl_2$ sic. având rolul de a reține vaporii de apă. Cu ajutorul seringii *7*, avînd un volum de 2—10 cm³, se introduce soluția reducătoare în vasul de reacție *6*. Vasul *8* conține o soluție de H_2SO_4 60% sau $CaCl_2$ sic.

Vasul de reacție *6* are un volum de 100 ml. Capilara *11*, prin care se barbotează aer în vasul de reacție, are diametrul interior de 1—1,5 mm.

Deoarece semnalul analitic depinde de geometria instalației, volumul și forma vaselor *6*, *8* și *9* nu trebuie modificate în cursul aceleiași serii de determinări.

Aerul circulă prin instalație cu un debit de 30 dm³/h și este dirijat inițial prin robinetul *5* direct în cuva spectrofotometrului *9*. Se introduc 20 cm³ din proba de analizat în vasul *6* și 2 cm³ de soluție reducătoare (soluție de $SnCl_2$ sau $NaBH_4$) în seringa *7*. Se reglează acul instrumentului spectrofotometrului la 0, se pornește înregistratorul, se dirijează curentul de aer cu robinetul *5* prin vasul *6* și, imediat, se introduce rapid soluția din seringă. Soluția de $NaBH_4$ va fi introdusă relativ mai lent — în 3—4 secunde — deoarece se degajă puternic hidrogen la contactul cu soluția acidă a probei. Este necesar să se asigure o reproductibilitate a modului de introducere a soluției reducătoare.

Pentru dozarea diferențiată a mercurului din compușii anorganici și organici se supun analizei, separat, două cote-părți din probă. În prima, se face reducerea cu $SnCl_2$, reducîndu-se numai mercurul din compușii anorganici. Se înregistrează semnalul obținut la spectrofotometru. În cea de-a doua, se face reducerea cu $NaBH_4$, reducîndu-se întreaga cantitate de mercur, indiferent de natura speciilor în care este prezent. Vaporii de mercur rezultați sînt mai întîi antrenați din vasul *6* de curentul de aer și barbotați prin 20 cm^3 soluție absorbantă (HCl 0,7%, $KBrO_3$ 0,01% și KBr 0,04%) în vasul *12*, care îi reține cantitativ. Barbotarea durează 8 min. și se face printr-un tub cu diametrul interior de 1—1,5 mm. Din soluția absorbantă mercurul a fost apoi determinat în modul prezentat prin reducere cu clorură stanoasă, la 10—15 min. după absorbția lui.

Cele două semnale înregistrate corespund conținutului de mercur din compușii anorganici, respectiv, mercur total. Conținutul de mercur din compușii organici se calculează prin diferență.

O altă metodă aplicată pentru determinarea mercurului total constă în tratarea a 1—5 cm^3 probă cu 15 cm^3 soluție $KMnO_4$ 1,5% în H_2SO_4 10%; completare apoi cu apă distilată pînă la un volum total de 20 cm^3. Se lasă să reacționeze amestecul timp de 12 ore, necesar pentru transformarea mercurului legat în compuși organici în specia minerală Hg(II). Excesul de $KMnO_4$ se reduce cu soluție de $NH_2OH \cdot HCl$ 20%. Este necesar să nu se introducă un exces de $NH_2OH \cdot HCl$ față de cel necesar reducerii permanganatului de potasiu. Din soluția limpede obținută, se determină mercurul total, prin reducere cu $SnCl_2$.

Este indicat ca determinarea să se facă cît mai repede după prelevarea probelor pentru a reduce pierderile de mercur prin volatilizare și adsorbție pe pereții vaselor. Agenții conservanți, $K_2Cr_2O_7$ și HNO_3, reduc pierderile de mercur, dar pot transforma parțial compușii organomercurici în compuși anorganici, denaturînd astfel rezultatul.

Vasele în care se manipulează probele și reactivii vor fi spălate succesiv cu detergent și amestec sulfocromic sau HNO_3 conc.

Reactivii, în special acidul clorhidric, pot conține urme de mercur. Din acest motiv, este necesar să se lucreze cu reactivi de cea mai bună calitate și care să fie testați în privința conținutului de mercur.

Rezultate obținute și interpretarea lor

În figura 2, se prezintă influența volumului de probă din care se face reducerea asupra formei picului înregistrat: reducerea volumului provoacă îngustarea și creșterea înălțimii picului.

În figurile 3 și 4, se reprezintă semnalele înregistrate la reducerea a două serii de probe avînd volumele de 80, și de 20 cm^3. Se constată că s-a obținut o curbă de calibrare liniară numai în al doilea caz (fig. 5). Domeniul de liniaritate este cuprins între 0,01—0,20 μg Hg/cm^3. Determinările prezentate în continuare s-au făcut dintr-un volum de 20 cm^3.

S-a constatat că debitul de aer, variat între 25—40 dm^3/h, are o mică influență asupra înregistrărilor. Debitul folosit a fost de 30 dm^3/h.

Față de reducerea cu $SnCl_2$ (fig. 4), reducerea cu $NaBH_4$ nu modifică forma semnalelor înregistrate (fig. 6).

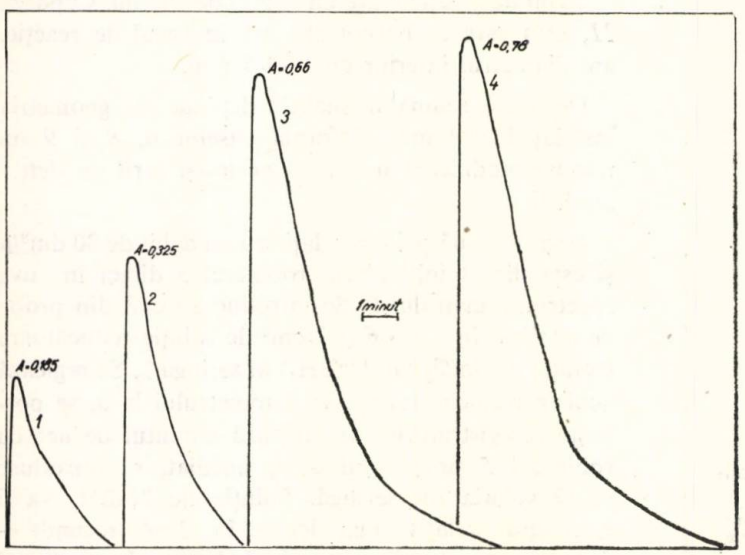


Fig. 3. Semnalele înregistrate la reducerea din 80 ml soluție a: *1* — 1 μg Hg; *2* — 2 μg Hg; *3* — 6 μg Hg; *4* — 8 μg Hg.

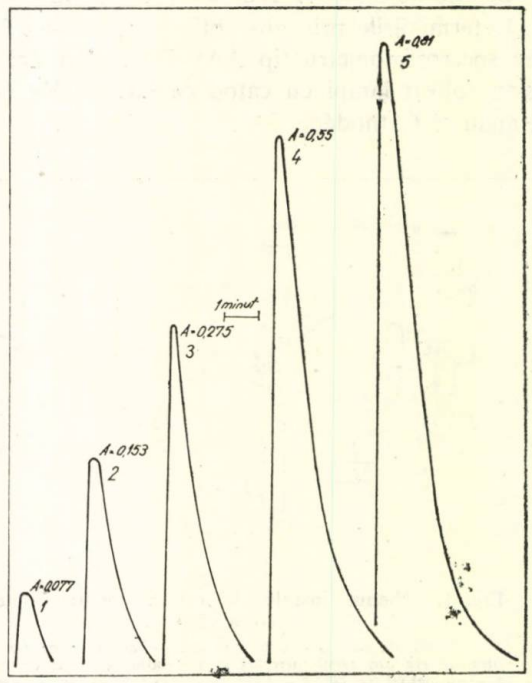


Fig. 4. Semnalele înregistrate la reducerea din 20 ml soluție a: *1* — 0,25 μg Hg; *2* — 0,5 μg Hg; *3* — 1 μg Hg; *4* — 2 μg Hg; *5* — 3 μg Hg.

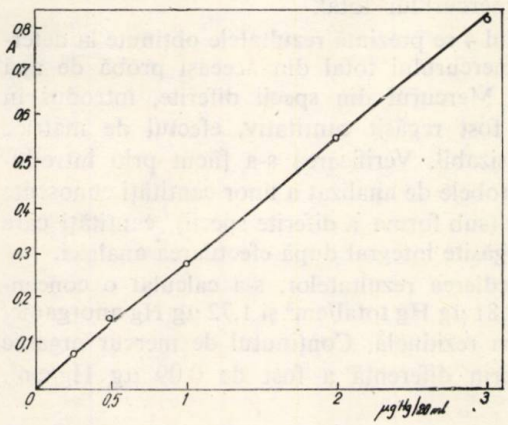


Fig. 5. Curba de calibrare folosită la determinarea Hg.

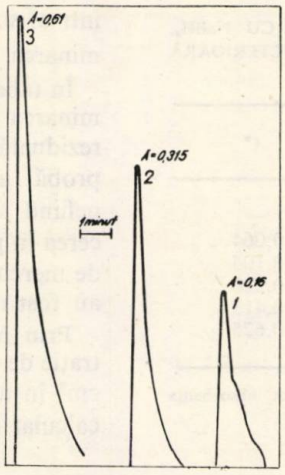


Fig. 6. Determinarea Hg prin reducerea cu $NaBH_4$. Conținutul probelor: *1* — 0,5 μg Hg; *2* — 1 μg Hg; *3* — 2 μg Hg.

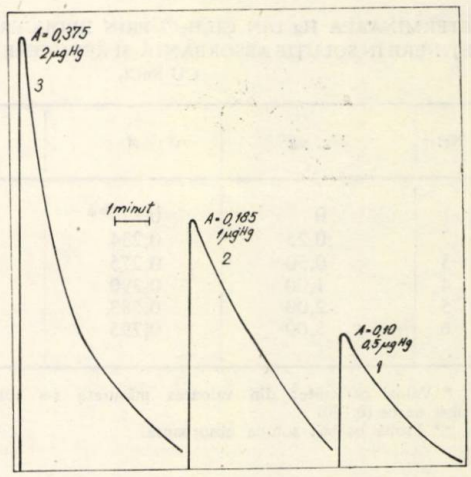


Fig. 7. Semnalele înregistrate la reducerea $C_6H_5HgCH_3COO$ cu $NaBH_4$. Conținutul probelor: *1* — 0,5 μg Hg; *2* — 1 μg Hg; *3* — 2 μg Hg.

Reducerea mercurului trebuie făcută în mediu acid. Introducerea în cei 20 cm^3 soluție de probă a 0,5 pînă la 5 cm^3 H_2SO_4 1:3 (v/v) nu a modificat semnificativ semnalul.

Pentru a obține înregistrări reproductibile, s-a optat pentru varianta de lucru care prevede mai întîi pornirea barbotării aerului prin soluția din vasul *6* și apoi introducerea soluției reducătoare și nu invers.

Aerul circulat prin instalație trebuie să ajungă uscat în cuva spectrofotometrului pentru a evita aburirea ferestrelor cuvei. S-au folosit ca agenți de uscare $CaCl_2$ sau H_2SO_4 60%. A fost preferat acesta din urmă, cel puțin în vasul *8*, deoarece $CaCl_2$ sic. se epuizează mai repede și semnalele sînt mai puțin reproductibile. Soluția de H_2SO_4 trebuie schimbată cînd volumul ei crește, datorită absorbției vaporilor de apă, cu mai mult de 20—25%.

Conținutul de mercur al reactivilor a fost verificat pe probe oarbe și semnalele obținute au servit la corecția semnalelor obținute la măsurarea probelor. S-a constatat că HCl este susceptibil a conține cantități semnificative de mercur.

În figura 7 se prezintă semnalele înregistrate la reducerea cu $NaBH_4$ a mercurului din $C_6H_5Hg^+$. Rezultate similare s-au obținut și cu celelalte specii organice CH_3Hg^+ și $C_2H_5Hg^+$, adică o lărgire considerabilă și scăderea înălțimii picurilor, viteza de reducere a mercurului din speciile organice fiind considerabil mai mică și diferită de la o specie la alta.

Interpretarea înregistrărilor făcîndu-se prin măsurarea înălțimii picurilor, procedeul fiind operativ, obținerea unor semnale diferite pentru aceeași cantitate de mercur provenind din specii diferite ar reprezenta un neajuns serios. De aceea, determinarea mercurului total prin reducere cu $NaBH_4$ nu se poate practica prin antrenarea directă a vaporilor de mercur din vasul de reducere în cuva spectrofotometrului, ci prin reținerea lor într-o soluție absorbantă (ca bromo- și cloro- complecși), urmată de reducerea din această soluție cu $SnCl_2$ sau $NaBH_4$. Se preferă $SnCl_2$ care se conservă mai bine.

Prin acest procedeu, mercurul din speciile organice aflat în probe sintetice a fost regăsit practic total (tabelul 1). S-a folosit la interpretare curba de calibrare obținută la dozarea mercurului anorganic (fig. 5). Se deduce că nu apar pierderi semnificative la reducerea cu $NaBH_4$ și reținerea în soluția absorbantă. Se menține astfel și liniaritatea curbei de calibrare, conform datelor prezentate pentru CH_3Hg^+ în tabelul 2.

Tabelul 1

DETERMINAREA Hg TOTAL PRIN REDUCERE CU $NaBH_4$, REȚINEREA VAPORILOR DE Hg ÎN SOLUȚIE ABSORBANTĂ DIN CARE S-A FĂCUT REDUCEREA CU $SnCl_2$

Nr.	Proba	Specia	*A*	*A**	Grad de recuperare a Hg, %
1	Probă oarbă		0,240	—	—
2	0,5 μg Hg	C_2H_5HgCl	0,362	0,122	102
3	1,0 μg Hg	C_2H_5HgCl	0,473	0,233	97
4	2,0 μg Hg	C_2H_5HgCl	0,734	0,494	103
5	0,5 μg Hg	$C_6H_5HgCH_3COO$	0,360	0,120	100
6	1,0 μg Hg	$C_6H_5HgCH_3COO$	0,470	0,230	98
7	2,0 μg Hg	$C_6H_5HgCH_3COO$	0,720	0,480	100
8	1,0 μg Hg	CH_3HgCl	0,475	0,235	98

*A**. Absorbanța corectată: din valoarea măsurată *A* s-a scăzut valoarea înregistrată la proba oarbă.

Rezultatele obținute la determinarea mercurului anorganic dintr-o apă reziduală care mai conține în matrice H_2SO_4, Fe^{2+}, Fe^{3+} și substanțe organice sînt prezentate în tabelul 3. Volumul probelor a fost completat la fiecare determinare la 20 cm^3. Mercurul anorganic introdus a fost regăsit cantitativ. Mercurul organic introdus nu a fost redus. Efectul de matrice este nesesizabil. În cazul cînd acesta apare, se reco-

Tabelul 2

DETERMINAREA Hg DIN CH_3HgCl PRIN REDUCERE CU $NaBH_4$, REȚINERE ÎN SOLUȚIE ABSORBANTĂ ȘI REDUCERE ULTERIOARĂ CU $SnCl_2$

Nr.	Hg, μg	A	A^*
1	0	0,170**	—
2	0,25	0,234	0,064
3	0,50	0,275	0,105
4	1,00	0,390	0,220
5	2,00	0,583	0,413
6	3,00	0,795	0,625

* Valori corectate: din valoarea măsurată s-a scăzut absorbanța probei oarbe (0,170)
** Proba oarbă: soluția absorbantă.

mandă reținerea intermediară a vaporilor de mercur într-o soluție absorbantă, așa cum decurge determinarea mercurului total.

În tabelul 4 se prezintă rezultatele obținute la determinarea mercurului total din aceeași probă de apă reziduală. Mercurul din specii diferite, introdus în probă, a fost regăsit cantitativ, efectul de matrice nefiind sesizabil. Verificarea s-a făcut prin introducerea în probele de analizat a unor cantități cunoscute de mercur (sub forma a diferite specii), cantități care au fost regăsite integral după efectuarea analizei.

Prin medierea rezultatelor, s-a calculat o concentrație de 1,81 μg Hg total/cm³ și 1,72 μg Hg anorganic/cm³ în apa reziduală. Conținutul de mercur organic calculat prin diferență a fost de 0,09 μg Hg/cm³.

Tabelul 3

DETERMINAREA MERCURULUI ANORGANIC DINTR-O APĂ REZIDUALĂ PRIN REDUCERE DIRECTĂ CU CLORURĂ STANOASĂ

Nr.	Proba	A	A^*	Concentrația Hg anorganic din apa reziduală μg Hg/ml	Cantitatea de Hg din soluție etalon regăsite în probe μg Hg/cm³
1	0,5 cm³ apă reziduală (a.r.)	0,202	0,202	1,72	—
2	0,5 cm³ (a.r.) + 0,5 μg Hg	0,325	0,208	1,77	0,52
3	0,5 cm³ a.r. + 1,0 μg Hg	0,434	0,199	1,69	0,99
4	0,5 cm³ a.r. + 0,5 μg Hg + 0,5 μg Hg (CH_3HgCl) + 0,5 μg Hg (C_2H_5HgCl)	0,312	0,195	1,66	0,47
5	0,5 cm³ a.r. + 0,5 μg Hg + 1,0 μg Hg ($C_6H_5HgOOCCH_3$)	0,326	0,209	1,78	0,53
6	0,5 cm³ a.r. + 0,5 μg Hg + 1,0 μg Hg (CH_3HgCl) + 1,0 μg Hg (C_2H_5HgCl) + 1,0 μg Hg ($C_6H_5HgOOCCH_3$)	0,314	0,197	1,68	0,48

* Valori corectate; din valorile măsurate A, s-a scăzut absorbanța corespunzătoare mercurului adăugat apei reziduale, date luate din curba de calibrare (fig. 5).
** Din cantitatea de mercur determinată, s-a scăzut mercurul conținut în apa reziduală (s-a luat valoarea medie de 1,72 μg Hg/cm³)

Tabelul 4

DETERMINAREA MERCURULUI TOTAL DINTR-O APĂ REZIDUALĂ, PRIN REDUCERE CU BOROHIDRURĂ DE SODIU, REȚINEREA VAPORILOR DE MERCUR ÎN SOLUȚIE BROMURANTĂ, URMATĂ DE DETERMINAREA MERCURULUI PRIN REDUCERE CU CLORURĂ STANOASĂ

Nr.	Proba	A	A^*	A^{**}	Concentrația de Hg total în apă reziduală μg Hg/cm³	Concentrația de Hg din soluțiile etalon regăsite în probe μg/cm³
1	Soluție absorbantă	0,160	—	—	—	—
2	0,5 cm³ apă reziduală (a.r.)	0,356	0,196	0,196	1,78	—
3	0,5 cm³ a.r. + 1 μg Hg	0,569	0,409	0,189	1,72	0,95
4	0,5 cm³ a.r. + 0,5 μg Hg	0,476	0,316	0,206	1,87	0,53
5	0,5 cm³ a.r. + 1 μg Hg (CH_3HgCl)	0,590	0,430	0,206	1,87	1,04
6	0,5 cm³ a.r. + 0,5 μg Hg + 0,5 μg Hg (CH_3HgCl)	0,590	0,430	0,209	1,90	1,04
7	0,5 cm³ a.r. + 0,5 μg Hg (CH_3HgCl) + 0,5 μg Hg ($C_6H_5HgOOCCH_3$)	0,577	0,417	0,197	1,79	0,99
8	0,5 cm³ a.r. + 0,5 μg Hg (CH_3HgCl) + 0,5 μg Hg (C_2H_5HgCl)	0,565	0,405	0,196	1,78	0,94
9	0,5 cm³ a.r. + 0,5 μg Hg (CH_3HgCl) + 0,5 μg Hg (C_2H_5HgCl) + 0,5 μg Hg ($C_6H_5HgOOCCH_3$)	0,671	0,511	0,194	1,76	1,42

* Valori corectate: din valorile măsurate A, s-a scăzut absorbanța soluțiilor absorbante.
** Valori corectate: din valorile A^*, s-a scăzut absorbanța corespunzătoare mercurului adăugat apei reziduale.

Concluzii

$NaBH_4$ reduce selectiv în soluţie mercurul din speciile anorganice. $SnCl_3$ reduce deopotrivă mercurul din speciile anorganice şi organice (mercur total). Reducerea decurge în mediu acid, pînă la Hg^0 care poate fi antrenat sub formă de vapori de către un curent de aer. Determinarea concentraţiei se face prin măsurarea absorbanţei vaporilor de mercur la 253,7 nm.

Metoda descrisă permite determinarea selectivă şi exactă a mercurului din compuşi organici şi anorganici pînă la concentraţii minime de 0,01 μg Hg/cm^3 în probe cu o compoziţie complexă.

Aplicarea metodei la ape reziduale cu conţinut ridicat de H_2SO_4, Fe^{2+}, Fe^{3+} şi reziduuri organice a dat rezultate bune. Exactitatea determinărilor s-a verificat prin metoda adaosurilor.

Bibliografie

1. HARTUNG, R. şi DINMAN, B.D., Editors, ,,Environmental Mercury Contamination", Ann. Arbor Science Publishers Inc., S.U.A. 1973.
2. D'ITRI, P. şi D'ITRI, F., ,,Mercury Contamination. A Human Tragedy", Ed. Willey, New York, S.U.A. 1977.
3. JENSEN, S. şi JERNELOV, A., Nature, **223**, 1969, p. 753.
4. WOOD, J.M., KENNEDY, F.S. şi ROSEN, C.G., Nature, **220**, 1968, p. 173.
5. HAMMOUND, A.L., Science, **171**, 1971, p. 788.
6. COLLETT, D.L., FLEMING, D.E. şi TAYLOR, G.A., Analyst (London). **105**, 1980, p. 897.
7. RABENSTEIN, D.L., J. Chem. Educ., **55**, 1978, p. 292.
8. HATCH, W.R., OTT, W.L., Analyt. Chem. **40**, 1968, p. 2085.
9. URE, A.M. Analyt. Chim. Acta, **76**, 1975, p. 1.
10. CHILOV, S., Talanta, **22**, 1975, p. 205.
11. REIMERS, R.S., DICKINSON, W. şi KRENKEL, A., J. Water Pollut. Control. Fed. **45**, 1973, p. 814.
12. AGEMIAN, H. şi CHAU, A.S.Y., Analyt. Chim. Acta, **75**, 1975, p. 297
13. EL-AWADY, A.A., MILLER, R.B. şi CARTER, M.J., Analyt. Chem. **48**, 1976, p. 110.
14. OMANG, S.H., Analyt. Chim. Acta, **53**, 1971, p. 415.
15. NICHOLSON, R.A., Analyst (London), **102**, 1977, p. 399.
16. THOMAS, R.J., HAGSTROM, R.A. şi KUCHAR, E.J., Analyt. Chem., **44**, 1972, p. 512.
17. WIMBERLEY, J.W., Analyt. Chim. Acta, **76**, 1975, p. 337.
18. DUMAREY, R., HENDRYCKX, R. şi DAMS, R., Analyt. Chim. Acta, **118**, 1980, p. 381.
19. LUCA, C., DĂNEŢ, A.F. şi TĂRĂBÎC, M., Rev. Chim. (Bucureşti), **30**, nr. 3, 1979, p. 260.
20. ASTON, S.R. şi RILEY, J.P., Analyt. Chim. Acta, **59**, 1972, p. 349.,
21. DĂNEŢ, A., TĂRĂBÎC, M., LUCA, C., DĂSCĂLESCU, E., MAGEARU, V., DIACONESCU, V. şi SĂRĂCHIE, V., Brevet R.S.R. nr. 79405.
22. KOICHI, C., KAZUO, Y. şi KIYOSHI, T., Analyt. Chem., 55, 1983, p. 450.
23. WESTÖÖ, G., Acta Chem. Scand., **21**, 1967, p. 1790.
24. RAGNOR, B. şi PANS, P.E., Analyt. Chim. Acta, **107**, 1979, p. 169
25. GOOLVARD, L. şi SMITH, H., Analyst, **105**, 1980, p. 726.

Intrat în redacţie: 4.IX.1984

recenzii

G. MARIN: **Tehnica vidului şi aplicaţiile ei în industrie.** Seria Fizică modernă aplicată. Ed. Tehnică, Bucureşti, 1984, 480 pag.

Cartea este un ghid pentru ingineri şi tehnicieni, compus din 7 capitole urmate de o restrînsă bibliografie şi de planşe cu scheme în anexă.

Capitolul 1 prezintă ca introducere istoricul problemei, clasificarea tipurilor de vid, unităţile de măsură a presiunii şi simbolurile elementelor instalaţiilor de vid. Capitolul al 2-lea tratează bazele fizico-chimice ale fenomenelor din vid, la nivel mediu-superior. Se expun legile ce leagă presiunea de volum, temperatură, cantitate de substanţă, masă, masă molară, densitate şi densitate moleculară la gazele perfecte, distribuţia vitezelor moleculelor de gaz, relaţiile de calcul al frecvenţei ciocnirilor superficiale şi intermoleculare, drumul liber mediu, viscozitate conductivitatea termică, difuziunea şi interdifuziunea în teoria cinetică elementară a gazului ideal. În paragraful de dinamică a gazelor se introduc criteriile Reynolds şi Knudsen, de trecere de la regimul laminar la turbulent sau de la cel vîscos la cel molecular, se introduc noţiunile de conductanţă şi impedanţă a elementelor instalaţiilor de vid şi se dau relaţiile de sumare a acestora şi de calcul pentru conducte de diferite secţiuni în diverse regimuri de curgere, ca şi corecţiile pentru coturi şi capete de conductă. Gazul real este prezentat pe scurt, împreună cu ecuaţiile tensiunii de vapori şi fenomenele critice. Se detaliază fenomenele de echilibru (adsorbţie, chemosorbţie, absorbţie) la interfaţa gaz-solid, ca şi cele de transport (difuziunea prin solid, efuzia, permeaţia), insistînd pe cinetica desorbţiei şi prezentînd multe valori numerice ale caracteristicilor fizico-chimice pentru diferitele gaze şi materiale solide întîlnite în tehnica vidului. Avînd în vedere aplicaţiile vidului în tehnica electronică, se descriu în amănunt fenomenele electrice în vid — mecanismele de ionizare a gazului, descărcările electrice, emisia electronică şi pulverizarea catodică.

Capitolul al 3-lea prezintă aparatele şi instalaţiile de obţinere a vidului, clasificate după principiul de funcţionare în pompe mecanice (cu piston, rotative şi moleculare), cu jet (de lichid sau de vapori), de condensare (în fază lichidă sau solidă) şi de sorbţie (cu adsorbent regenerabil termic şi cu getter). La fiecare tip de pompă se prezintă caracteristicile constructive, modul de acţiune, relaţiile sau diagramele de calcul, domeniul de utilizare şi materialele de construcţie, ca şi tipurile realizate în R.S.R.

Capitolul al 4-lea descrie aparatele şi metodele de măsurare a vidului grosier, fin (mediu, înalt şi supraînalt în instalaţiile industriale, ca şi metodele de analiză a gazelor. Schemele de principiu sînt însoţite de explicaţii privind natura gazului şi intervalul de presiuni la care este posibilă măsurarea, condiţiile de exploatare, modul de efectuare a măsurării şi precizia ei. Se indică vacuumetrele de fabricaţie românească şi tipurile importate mai des utilizate.

Capitolul al 5-lea tratează problemele proiectării instalaţiilor de vid. Dacă alegerea tipului de pompă şi dimensionarea tehnologică sînt tratate sumar, în schimb, se acordă o atenţie deosebită alegerii materialelor pentru incintele de vid, pentru conducte şi pompe, pentru etanşări şi lipiri, prezentîndu-se numeroase tabele şi diagrame cu proprietăţile materialelor şi cu recomandări de utilizare. Alegerea soluţiilor constructive (pentru conducte, incinte, joncţiuni demontabile şi nedemontabile, lipituri, brazuri, suduri, treceri de curent electric, treceri de mişcări de rotaţie sau translaţie din atmosferă în vid, racorduri, robinete, vane şi capcane) se distinge atît prin abundenţa materialului prezentat cît şi prin atenţia acordată tipizării şi standardizării.

Capitolul al 6-lea prezintă cele mai importante aplicaţii ale vidului în tehnologia actuală, mai ales în industriile de transformare (distilarea, concentrarea soluţiilor, uscarea) dar şi în cele de prelucrare (metalurgia). Atrag atenţia subcapitolele consacrate unor tehnici relativ noi, cum sînt liofilizarea (uscarea prin sublimare, cu pulverizare concomitentă) şi topirea în vid cu fascicul de electroni.

Ultimul capitol este consacrat exploatării instalaţiilor de vid, prezentînd particularităţile cuplării pompelor şi modul de curăţire periodică a instalaţiilor. Se descriu, pe larg, metodele de control al etanşeităţii instalaţiilor de vid şi tipurile de detectoare de neetanşeităţi cel mai frecvent utilizate în ţara noastră.

Cartea prezentată este o lucrare indispensabilă nu numai specialiştilor tehnicii vidului, ci şi inginerilor chimişti, care proiectează sau exploatează instalaţii în care apar presiuni scăzute.

scurte comunicări

VIOREL SARCA, ADALBERT MAGYARI, ANGELA BUZAŞIU, IULIU SZEBENI, MARIA PASCA

Obţinerea monocloracetatului de metil

În prezent, monocloracetatul de metil se obţine prin esterificarea acidului monocloracetic cu metanol, în prezenţa acidului sulfuric drept catalizator. Procesul are loc într-un vas de reacţie din OL emailat la temperatura de 90—96°C, la reflux intens [1], după reacţia:

$$Cl-CH_2-COOH + CH_3-OH \rightarrow$$
$$\rightarrow Cl-CH_2-COOCH_3 + H_2O$$

La rîndul său, acidul monocloracetic se obţine industrial din tricloretilenă prin hidroliză cu acid sulfuric 90% la temperatura de 180°C, în reactor din OL emailat (2), conform ecuaţiei globale:

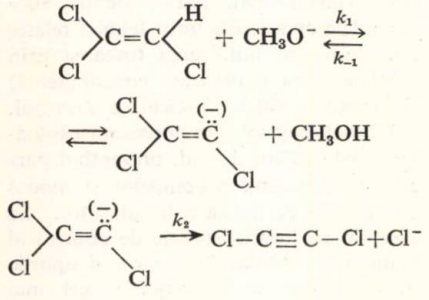
$$Cl_2C=CHCl + 2H_2O \rightarrow$$
$$\rightarrow Cl-CH_2-COOH + 2HCl$$

După cum se observă, condiţiile de lucru pentru obţinerea monocloracetatului de metil pe această cale sînt deosebit de severe, iar reactoarele au o durată scurtă de utilizare, datorită acţiunii corozive a acidului sulfuric concentrat.

Este cunoscut însă faptul că esterii metilic şi etilic ai acidului monocloracetic se pot obţine din tricloretilenă în mediu bazic [3—5] conform ecuaţiilor chimice:

$$ClHC=CCl_2 + CH_3O^-Na^+ \rightarrow$$
$$\rightarrow ClHC=CCl(OCH_3) + Na^+Cl^-$$
$$ClHC=CCl(OCH_3) + H_2O \rightarrow$$
$$\rightarrow ClCH_2-COOCH_3 + HCl$$

În acest caz, se lucrează în vase de reacţie din oţel V_2A sau OL cauciucat la temperatura de 60—65°C. Baza pentru acest proces o constituie tocmai metoxidul de sodiu dizolvat în metanol. Reacţia decurge ca o reacţie de adiţie, precedată de eliminare cu formare de derivat acetilenic, 1,2-dicloracetilenă [6]:



Prof. VIOREL SARCA, Inspectoratul şcolar al judeţului Bihor — Oradea.
Ing. ADALBERT MAGYARI, ing. ANGELA BUZAŞIU şi chim. IULIU SZEBENI, Întreprinderea Chimică „Sinteza" — Oradea.
Lab. MARIA PASCA, Liceul Industrial „Sinteza" — Oradea.

Expresia vitezei de reacţie este:

$$v = \frac{k_1 \cdot k_2[C_2HCl_3] \cdot [CH_3O^-]}{k_{-1}[CH_3OH] + k_2}$$

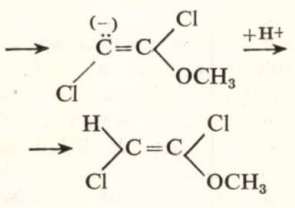
De obicei, pentru eliminările în mediu bazic se găsesc ecuaţii de viteză de ordinul doi:

$$v = k'[C_2HCl_3] \cdot [CH_3O^-]$$

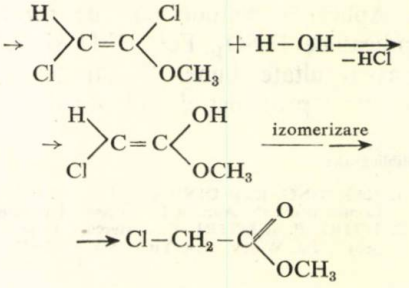
Dacă $k_2 \gg k_{-1}[CH_3-OH]$ şi $k' = k_1$, este greu să se distingă între mecanismele ElcB şi E2, datorită faptului că eliminarea bimoleculară E2 poate fi favorizată de unii din factorii structurali care influenţează şi eliminarea carbanionică [7]. Intervenţia mecanismului ElcB este favorizată în acest caz, pe de o parte, de natura legăturii carbon-clor vinilică, ce se rupe greu, abia după ce protonul din poziţia β este transferat bazei, iar pe de altă parte, de stabilitatea mare a carbanionului vinilic format. În etapa a doua, 1,2-dicloracetilena, mult mai reactivă decît tricloretena, adiţionează o moleculă de alcool, trecînd în 1,2-diclorvinilmetil-eter:

$$Cl-C \equiv C-Cl + CH_3OH \rightarrow$$
$$\rightarrow ClHC=CCl(OCH_3)$$

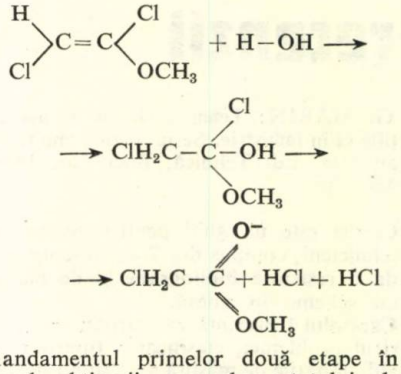
Reacţia decurge stereospecific în trans, după un mecanism care presupune existenţa unui carbanion vinilic stabil:



În etapa a treia 1,2-diclorvinil-metileterul obţinut se hidrolizează, obţinîndu-se, în final, monocloracetatul de metil:



Reacţia poate decurge şi ca o adiţie urmată de eliminare:



Randamentul primelor două etape în cazul obţinerii monocloracetatului de etil este de 70%, iar al etapei a treia, de 90%.

Încercările de a obţine esterul metilic al acidului monocloracetic pe această cale nu au dat rezultatele dorite, randamentul procesului calculat la tricloretilenă fiind de 10—15%.

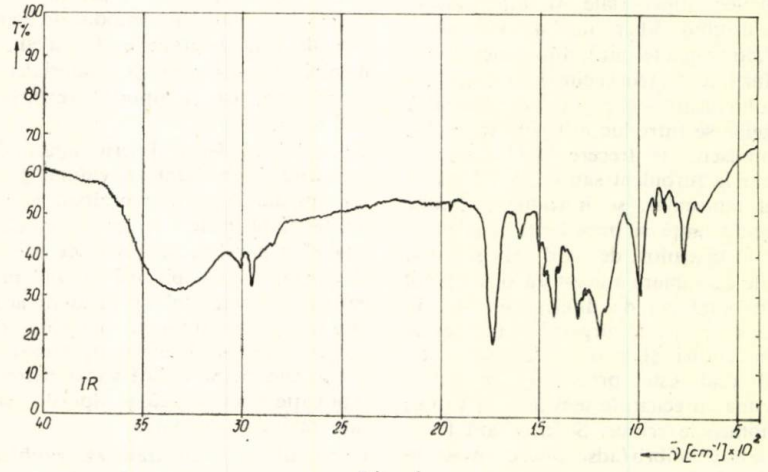


Fig. 1

Avînd în vedere faptul că alcoolul metilic este la ora actuală de circa zece ori mai ieftin decît alcoolul etilic şi că obţinerea monocloracetatului de metil pe această cale necesită condiţii de reacţie mai blînde (temperatură de 60—65°C, reactoare cu o durată de utilizare mai mare şi mai rezistente la acţiunea corozivă a noului mediu de reacţie), s-a reluat această metodă de obţinere a monocloracetatului de metil, intermediar deosebit de important în sinteza unor medicamente, a insecticidelor organo-fosforice etc.

În acest sens, s-a lucrat în alte condiţii de reacţie decît cele menţionate în literatura de specialitate [3—5]. Analiza gaz-cromatografică a produşilor de reacţie a evidenţiat o conversie a tricloretilenei de 91%. Pentru calcularea randamentului procesului, s-au determinat aciditatea, clorul liber, clorul total, clorul legat organic şi conţinutul în monocloracetat de metil. Astfel, randamentul obţinut în monocloracetat de metil, calculat la tricloretilenă, este de 62%. p.f. = 129,5°C; $d^{20} = 1{,}2380$; $n_D^{20} = 1{,}42210$.

Analiza spectrală în IR (fig. 1) a produşilor de reacţie în soluţie metanolică a evidenţiat atît prezenţa grupei esterice $-COOCH_3$ (α-halogen) la 1750 cm^{-1} foarte intensă (ν C=O) şi la valoarea de 1200 cm^{-1}, intensă (ν C—O), cît şi a dublei legături $>C=C<$ din tricloretilena nereacţionată la 1600 cm^{-1}. Spectrul în IR al monocloracetatului de metil pur obţinut pe această cale este identic cu cel al monocloracetatului de metil obţinut prin esterificarea acidului monocloracetic cu metanol.

Bibliografie

1. POGANY, I., BĂNULESCU, V. şi BOZGA, R., „Cartea operatorului din industria medicamentelor şi a substanţelor pure", Ed. Tehnică, Bucureşti, 1982, p. 233.
2. NENIŢESCU, C.D., „Chimie organică", vol. 2, Ed. Didactică şi Pedagogică, Bucureşti, 1974, p. 12.
3. IMBERT, G., Chem. Zentr., 1909, vol. 2, p. 1024.
4. IMBERT, G., Chem. Zentr., 1910, vol. 1, p. 308.
5. CROMPTON, H. şi VANDERSTICHELE P.L,. J. Chem. Soc. 117, 1920. p. 691,
6. BADEA, F., „Mecanisme de reacţie în chimia organică", Ed. Ştiinţifică şi Tehnică, 1973, p. 312, 462, 466, 546.
7. KÖBRICH, G., Angew. Chem., 77, 75, 1965.

Intrat în redacţie: 30.VII.1984

ELENA ŞTEFANCU, DRAGOŞ ŞTEFANCU

Reacţiile ionilor de nichel şi cobalt cu acidul 1-(2-hidroxi-3,6-disulfonaftilazo)-1-fenil-2-carboxilic

Acidul 1-(2-hidroxi-3,6-disulfonaftil-1-azo)-1-fenil-2-carboxilic, (I) a fost folosit ca indicator complexometric pentru dozarea calciului [1, 2]. În vederea utilizării în chimia analitică pentru dozări spectrofotometrice, s-au studiat echilibrele de disociere a reactivului, reacţiile de complexare cu unii cationi metalici, cîteva caracteristici ale complecşilor.

Partea experimentală

Acidul (I) conţine grupe sulfonice total disociate în soluţie apoasă şi, practic, s-au determinat constantele de disociere acidă a grupelor hidroxilice şi carboxilice din date obţinute spectrofotometric după metoda [3] şi prin titrare potenţiometrică. Rezultatele sînt prezentate în tabelul 1.

Tabelul 1

CONSTANTELE DE DISOCIERE ACIDĂ A REACTIVULUI (I)

pK	Potenţiometric	Spectrofotometric
pK_{a_2}	8,83	8,86
pK_{a_3}	—	10,24

S-au determinat apoi compoziţiile complecşilor din raportul de combinare metal/ligand, precum şi constantele de stabilitate ale complecşilor cu nichelul şi cobaltul.

Raportul de combinare. Acidul (I) are absorbţia maximă la 490 nm, complexul cu nichelul la 490 nm şi cel cu cobaltul la 410 nm. Din aceste motive, raportul de combinare dintre nichel şi reactiv s-a determinat conductometric, iar dintre cobalt şi reactiv spectrofotometric, folosind metoda variaţiilor continue [4] (fig. 1).

S-a stabilit pentru ambii complecşi raportul de combinare metal—ligand 1:2.

Constantele de stabilitate ale complecşilor s-au calculat prin metodele Turner-Anderson [5] şi Komar [6] şi s-au găsit pentru complexul cu nichel: $\beta_2 = 5{,}0 \cdot 10^8$ iar pentru cel cu cobalt: $\beta_2 = 2{,}0 \cdot 10^8$.

Din datele experimentale se constată că interes analitic prezintă complexul cu cobaltul. Complexul cu cobaltul s-a separat în stare solidă şi s-a studiat structura sa cu ajutorul spectrelor în IR.

Spectrele în infraroşu. În spectrele în IR s-au urmărit benzile de absorbţie ale grupelor COOH, SO_3H, OH, N=N şi ale nucleului aromatic. Poziţia acestora este prezentată în tabelul 2.

Deplasarea vibraţiei ν_{OH} de la 3 410 la 3 520 cm^{-1} şi îngustarea benzii respective, precum şi deplasarea benzii $\nu_{C=O}$ de la 1 660 la 1 470 cm^{-1} indică ruperea legăturii de hidrogen din acidul liber, care este dimerizat, şi complexarea acestor grupe cu cobaltul. Modificarea conformaţională a nucleului aromatic ca urmare a substituţiei cobaltului în grupele acide este indicată de vibraţia nucleului aromatic care formează două benzi simetrice în acidul liber, la 1 180 şi 1 160 cm^{-1}, iar în complex una din benzi este micşorată şi ambele sînt deplasate. Vibraţia grupei azo indică şi implicarea acesteia în complex.

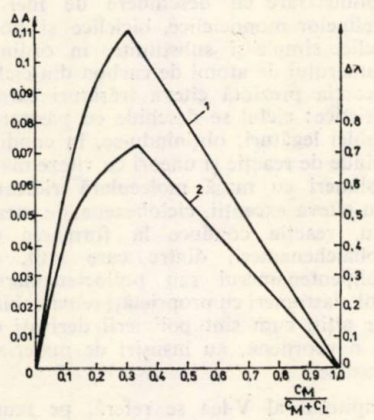


Fig. 1. Determinarea compoziţiilor complecşilor prin metoda variaţiilor continue: *1* — abaterea de la aditivitate a conductibilităţii soluţiilor de nichel şi acid (I); *2* — abaterea de la aditivitate a absorbanţei soluţiilor de cobalt şi acid (I).

Aplicaţii analitice

Acidul (I) poate fi folosit la dozarea spectrofotometrică a cobaltului. Dreapta de etalonare a fost prelucrată statistic prin metoda celor mai mici pătrate. Ecuaţiile dreptelor ce alcătuiesc banda de dispersie sînt:

$$y = A_0^x + A_1 x \qquad A_0^x = A_0 + ts$$

$$y = A_0^{xx} + A_1 x \qquad A_0^{xx} = A_0 - ts$$

$$A_0 = \frac{\sum x^2 \cdot \sum y - \sum x \cdot \sum xy}{n \sum x^2 - \left(\sum x\right)^2}$$

$$A_0 = 0{,}01981$$

$$A_1 = \frac{n \sum xy - \sum x \cdot \sum y}{n \sum x^2 - \left(\sum x\right)^2}$$

$$A_1 = 0{,}003536$$

$$\text{Dispersia } s = \sqrt{\frac{\sum (y_{calc.} - y)^2}{n-1}}$$

Valoarea lui t se scoate din tabele pentru $P = 0{,}05$ şi n date experimentale. Condiţiile de lucru folosite sînt: concentraţia reactivului 10^{-3} M; $pH = 7$ ajustat cu carbonat acid de sodiu; $\lambda = 410$ nm. Sensibilitatea metodei este de 0,2 γ/ml. Interferă ionii Fe^{3+}, Ni^{2+}, Cu^{2+}, Zn^{2+}, şi Cr^{3+}.

ELENA ŞTEFANCU şi DRAGOŞ ŞTEFANCU, Institutul Politehnic, Iaşi. Facultatea de Tehnologie Chimică.

Tabelul 2

UNELE BENZI DE ABSORBȚIE ÎN IR ALE COMPLEXULUI CU COBALTUL ÎN COMPARAȚIE CU ACIDUL (I)

Tipul combinației	νOH, cm^{-1}	νC=O, cm^{-1}	$\nu_{as}SO_2$, cm^{-1}	νarem, cm^{-1}	$\nu_{s}SO_2$, cm^{-1}	νN=N, cm^{-1}
H Acid liber	3 410	1 660	1 260	1 180, 1 160	1 030	1 590
Complex Co^{2+}	3 520	1 470	1 260	1 220, 1 200	1 030	1 610

Bibliografie

1. BELCHER, R., CLOSE, R.A. și WEST, T.S., Chem. Anal., **46**, 1957, p. 86.
2. KUZNEȚOV, V.I. și MIHAILOV, V.A., Zh. Anal. Khim., **21**, 1957, p. 591.
3. COLLETER, J.C., Ann. Chim., **5**, 1960, p. 415.
4. JOB, P., Ann. Chim., **9**, 1928, p. 113.
5. TURNER, S.E. și ANDERSON, R.C., J. Amer. Chem. Soc., **71**, 1949 p. 912.
6. KOMAR, N.P., Zh. Anal. Khim., **5**, nr. 3 1950, p. 130.

Intrat în redacție: 27.III.1984

recenzii

V. DRĂGUȚAN, A. BALABAN și M. DIMONIE: Olefin Metathesis and Ringopening Polymerization of Cycloolefins. **Metateza olefinelor și polimerizarea cu deschidere de inel a cicloolefinelor.** Ed Academiei și John Wiley and Sons, 1985, 544 pag.

Cartea este varianta englezească revăzută și îmbunătățită a primei monografii din literatura mondială de specialitate referitoare la metateza olefinelor și polimerizarea cu deschidere de inel a cicloolefinelor, apărută în 1981 la Editura Academiei.

Monografia abordează o reacție nouă în chimia organică și a polimerilor sintetici. Descoperită în 1964, reacția de metateză a olefinelor (reacția de convertire a acestora în alte olefine) și-a găsit rapid aplicații pentru obținerea de olefine și olefine cu grupe funcționale, benzine cu cifră octanică ridicată etc. Înrudită cu metateza, polimerizarea cu deschidere de inel a cicloolefinelor este reacția prin care moleculele lor se fragmentează la dubla legătură și formează polimeri liniari nesaturați, denumiți polialchenameri. Interesul apreciabil de care se bucură acest proces este explicabil dacă avem în vedere două considerente — caracterul cu totul particular al mecanismului de reacție și proprietățile deosebite ale polialchenamerilor obținuți. Metateza a fost aplicată la acetilene și, în general, la o mare varietate de compuși organici nesaturați.

Cercetările în acest domeniu au cunoscut o dezvoltare rapidă, descoperindu-se noi posibilități de aplicare practică a acestei reacții, concomitent cu elucidarea unor aspecte teoretice. Importanța practică și teoretică a reacției de metateză este reflectată și de organizarea regulată a simpozioanelor internaționale pentru metateza olefinelor.

Primul capitol al cărții după un scurt istoric al acestei reacții prezintă tipurile de reacții de metateză clasificate de autori în funcție de natura compusului nesaturat care ia parte la reacție.

Al II-lea capitol prezintă condițiile de reacție în care au loc metateza și polimerizarea cu deschidere de ciclu. Reacțiile de metateză au loc în prezența sistemelor catalitice în fază omogenă și heterogenă. Sistemele catalitice constau în una, două sau mai multe componente, componenta esențială fiind un compus de metal tranzițional, în special din grupele a VI-a și a VII-a ale sistemului periodic (Mo, W, Re etc). Reacția are loc, de obicei, în fază heterogenă la metateza olefinelor și în fază omogenă la polimerizarea cu deschidere de inel a cicloolefinelor. Sînt discutate influențele parametrilor fizici ai procesului asupra randamentului și selectivității reacției.

Capitolul al III-lea prezintă o descriere sistematică a reacțiilor de metateză a olefinelor aciclice, a cicloolefinelor (cu și fără substituenți), a dienelor aciclice, a acetilenelor, reacții prin care se obțin noi olefine simple și cu grupe funcționale. O atenție specială este acordată sîntezei de carbocicluri, catenani, noduri și rotaxani prin reacția de metateză și cometateză a cicloolefinelor și olefinelor aciclice.

Capitolul al IV-lea descrie reacția de polimerizare cu deschidere de inel a olefinelor monociclice, biciclice și policiclice simple și substituite, în ordinea numărului de atomi de carbon din ciclu. Reacția prezintă cîteva trăsături caracteristice: ciclul se deschide cu păstrarea dublei legături, obținîndu-se, în condiții blînde de reacție și uneori cu viteze mari, polimeri cu masă moleculară ridicată. Cu cîteva excepții, ciclohexena, de exemplu, reacția conduce la formarea de polialchenameri, dintre care unii, ca polipentenamerul sau polioctenamerul, sînt elastomeri cu proprietăți remarcabile, iar alții, cum sînt polimerii derivați de la norbornenă, au însușiri de materiale plastice.

Capitolul al V-lea se referă, pe scurt, la trăsăturile termodinamice caracteristice ale metatezei olefinelor și polimerizării cicloolefinelor. Acestea privesc mai ales parametrii termodinamici ca entalpia, entropia, echilibrele monomer—polimer și ciclu—polimer.

Cinetica și mecanismul reacțiilor de metateză și polimerizare nu sînt complet elucidate. Deși studiile cinetice și de mecanism sînt numeroase, datorită complexității procesului, care a condus la unele rezultate contradictorii, datele nu pot fi corelate într-o teorie unitară. Totuși, cele mai multe dovezi experimentale sînt aduse pentru mecanismul metalo-carbenic.

Capitolul al VII-lea abordează stereochimia proceselor de metateză și polimerizare. Gradul de stereospecificitate a procesului poate fi determinat atît termodinamic cît și cinetic. Datele de stereochimia procesului sînt corelate cu datele despre mecanism.

Capitolul al VIII-lea prezintă aplicațiile practice ale reacției de metateză. Astfel, sînt analizate procesele industriale de sinteză a olefinelor (disproporționarea propenei la etenă și 2-butenă, disproporționarea propenei la etenă și butadienă, obținerea izoamilenei din propenă în două faze, obținerea neohexenei prin disproporționarea izobutenei cu etenă etc.), aplicațiile în petrochimie (benzine cu cifră octanică ridicată prin disproporționarea în trepte a fracțiunilor de olefine), sinteza de acetilene substituite și derivați de acetilenă, obținerea industrială a polimerilor din ciclooctenă și norbornenă.

Ultimul capitol prezintă sinoptic și exhaustiv tipurile de sisteme catalitice și olefinele, cicloolefinele și acetilenele care pot participa la reacția de polimerizare și metateză împreună cu referințele bibliografice respective.

Monografia este însoțită de un bogat material ilustrativ, lucrarea citînd peste 2 000 de referințe bibliografice din domeniu.

Cartea se adresează în primul rînd inginerilor și cercetătorilor din chimia organică și a polimerilor, dar poate fi un material de informare important pentru toți specialiști interesați de domeniu, pentru cadrele didactice din învățămîntul superior și studenții facultăților cu profil chimic și petrochimic.

S. COCA

noutăți pe meridiane

• conjunctură economică

O nouă prognoză privind producția și consumul de energie al Europei de Vest pînă în anul 2000

La sfîrșitul anului trecut, s-a dat publicității un nou studiu privind evoluția producției și consumului de energie al Europei de Vest, în care dinamica de creștere a consumului de energie total prezintă un indice mai moderat în comparație cu cel prevăzut în studiile anterioare. Din noul studiu rezultă că, între anii 1983—2005, indicele mediu anual de creștere a consumului de energie primară va fi de numai 1,2%, care, defalcat pe perioade mai scurte de timp, se prezintă astfel:
— perioada 1983—1990 1,7%, anual
— perioada 1990—2005 1,0%, anual
deși pe întreaga perioadă studiată venitul național brut se estimează că va crește cu un indice mediu anual de peste 2,5%.
Decalarea dintre ritmul de creștere a venitului național și cel al consumului de energie primară se datorează îmbunătățirilor ce se apreciază că se vor aduce randamentelor de utilizare a energiei primare, și anume, în medie cu 0,8% pe an în perioada 1983—1990 și, respectiv, cu 1,4% pe an, în perioada 1990—2005.
Reducerea importantă a ritmului de consum al energiei primare, în perspectivă, se apreciază că se va realiza pe următoarele două căi:
— prin importante îmbunătățiri de ordin tehnic aduse consumatorilor de energie primară;
— prin importante modificări structurale ale producției industriale ale țărilor vest-europene, unde se întrevede o reducere a indicelui de creștere a produselor energointensive în comparație cu indicele mediu pe ansamblul producției industriale.
Din aceste motive, se întrevede că indicele mediu anual de creștere a consumului de energie în țările vest-europene în perioada 1983—2000 în industrie nu va depăși 1,3%.
În studiul menționat se subliniază fenomenul de saturare, în următorul deceniu, în ceea ce privește consumul de energie primară în majoritatea sectoarelor de activitate (industrie, transporturi, consum casnic etc.) din motivele ce vor fi expuse în continuare.
În prețuri curente, se estimează că prețurile țițeiului (în condițiile în care vor spori de la 30,60 $/baril în 1984 la 44,10 $/baril în 1990 și, respectiv, 115 $/baril în anul 2000) vor obliga economiile vest-europene să restrîngă, în continuare, ponderea țițeiului în consumul total de energie primară, consumul fizic rămînînd, eventual, staționar sau cu creșteri anuale foarte mici.

Consumul stagnant de țiței se întrevede că va duce în țările vest-europene la scăderea acestuia din totalul consumului de energie primară de la 46% în 1983, la 37% în 2005. Cu toate acestea, țițeiul va continua să ocupe primul loc între resursele de energie primară, locul al doilea urmînd a fi ocupat de cărbuni, a căror pondere va atinge 20%, respectiv, ceva mai mult de jumătate din cea a țițeiului.

Îmbunătățirile de ordin tehnologic ce se întrevăd a fi aduse centralele termice, în termoizolarea locuințelor, în construcția electromotoarelor etc, vor duce la economie de energie, care se apreciază că va acoperi în mare măsură noii consumatori, pe ansamblu creîndu-se astfel o tendință de stagnare.

În această conjunctură, țările vest-europene vor extinde producția de energie electrică cu ajutorul centralelor nucleare, astfel încît ponderea acesteia în producția totală de energie primară să se dubleze în perioada 1983—2000, atingînd la sfîrșitul acestei perioade 17%.

Din datele prezentate rezultă că în anii '90, contribuția energiei nucleare la consumul total de energie va depăși pe cea a gazelor naturale, în anul 2000 capacitatea de producție cu ajutorul centralelor nucleare apreciindu-se că va depăși 175 GW.

Cărbunele se prevede că își va menține o pondere aproximativ constantă în totalul resurselor energetice, iar în ceea ce privește gazele naturale, ponderea acestora în totalul resurselor va crește de la 15% în 1983, la 16% în 2005.
Este posibil ca pînă la sfîrșitul secolului presiunea prețurilor țițeiului și gazelor naturale să oblige industria să reconsidere noile procedee de lichefiere sau gazeificare a cărbunilor, care în prezent nu au încă o rentabilitate certă, care să asigure o cotă de amortizare rațională și totodată sigură a marilor volume de investiții pe care le implică realizarea unor giganți carbochimici.

Deocamdată, la cărbunii superiori, care sînt concurați la termocentrale de gaze naturale, sau care sînt folosiți la fabricarea cocsului pentru o industrie siderurgică stagnantă, cum este în prezent și se apreciază că va fi, în continuare, industria siderurgică vest-europeană, se prevede o creștere mai mică ai consumului (de la 223 mil.t în 1983, la 231 mil.t în 1990 și, respectiv, 265 mil.t în 2000) decît s-a crezut în urmă cu cîțiva ani (cînd s-a apreciat că în anul 2000 consumul de cărbuni superiori va atinge în aceste țări 350 mil.t.)

Consumul total de gaze naturale al țărilor vest-europene se apreciază că va spori de la 176 mil.t echivalent țiței în 1983, la 225 mil.t echivalent țiței în anul 2000 (cu un indice mediu anual de aproape 2% în perioada 1983—1990 și de circa 1% în perioada 1990—2000).

Acest proces de reducere a indicelui de creștere a consumului va duce la situația inerentă de scădere a gradului de utilizare a marilor rețele de gaze precum și a terminalelor pentru prelucrarea gazelor naturale lichefiate.

Din aspectele și estimările publicate în acest studiu, se desprinde net preocuparea permanentă de a reduce sub orice formă și în orice sector de activitate consumul de energie, cu mult mai multă acuitate decît în deceniile trecute, cînd prețul redus al energiei primare nu genera necesitatea economisirii ei. Mai mult chiar, pînă în urmă cu două decenii, indicele de creștere a consumului de energie constituia unul dintre criteriile de dezvoltare a unei economii, chiar dacă el acoperea și pierderi neeconomice care abia de un deceniu au început să fie recuperate.

Hydroc. Proc. 9/84

M.L.

Capacități de producție excedentare în industria de prelucrare a țițeiului și în industria petrochimică din unele țări capitaliste

În 1983 și 1984, industria de prelucrare a țițeiului precum și cea petrochimică din unele țări capitaliste au suferit, așa cum se exprimă autorul unui studiu pe această temă și publicat de revista Hydrocarbon Processing, schimbări dramatice, ca urmare a crizei economice mondiale. Unele instalații au fost modernizate, unele au fost reprofilate și altele au fost închise din motive de ineficiență economică. În tabelul 1 se indică rafinăriile închise în anii 1983—1984 în cîteva țări capitaliste, capacitățile de prelucrare fiind exprimate în barili/zi.

Trebuie subliniat faptul că rafinăriile din țările vest-europene închise în anii 1983—1984 și indicate în tabel nu sînt singurele rafinării închise în această zonă geografică de la începutul acestui deceniu.

La acestea mai trebuie adăugate încă alte 14 rafinării închise în anii 1981—1982. Chiar și în această situație, la sfîrșitul anului 1984, țările vest-europene dispuneau de o capacitate de prelucrare a țițeiului excedentară de 20%, care nu se întrevede a fi absorbită în viitorul apropiat, întrucît în jurul anului 1987 majoritatea țărilor OPEC precum și alte țări

Tabelul 1

Rafinăria	Compania	Rafinăria	Compania
— Grangeville dist. at. 120 000	Elf, Franța	— Montreal dist.at. 75 000	B·P. Canada
— Bordeaux dist. at. 57 000	Esso	— Calgary dist. at. 12 900	Gulf Oil Canada
— Vermon dist. at. 72 000	Societatea Franceză de Petrol BP	— Kamioops dist. at. 9 500	Sulf Oil Canada
— Mannheim dist. at. 33 000	Winterhalls AG BASF	— Montreal dist. at. 8 300	Imperial Oil
— Salonic dist. at. 72 000	Esso Pappas	— Oakville dist. at. 44 000	Shell Canada
— Milford Haven Wales dist. at. 174 000	Esso Petroleum	— St. Boniface dist. at. 30 000	Shell Canada
— Speyer dist. at. 108 600	Elf, R. F. Germania	— Holyrood dist. at. 1 300	Ultramar Canada
— Chiba dist. at. 100 000	Idemitsu Kosan	— Edmonton dist. at. 28 000	Texaco Canada
— Tokuyama dist. at. 25 000	Idemitsu Kosan	— Enid Oklahoma dist. at. 53 800	Champlin Petroleum
— Shimotsu dist. at. 22 500	Marnizen Oil	— Winnie Texas dist. at. 50 000	Independent Refining
— Matsuyama dist. at. 30 000	Maruzen Oil	— Port Neches, Texas dist. at. 4 500	Independent Refining
— Shimizu dist. at. 13 500	Toa Kogyo	— Theodora Alabama dist. at. 2 500	Marion Corp
— Wakayama dist. at. 1 600	Toa Kogyo	— Augusta Kansas dist. at. 50 000	Mobil Oil
— Western Port dist.at. 60 000	B. P. Australia	— Mt. Alrey Louisiana dist. vid . 1 200	Clark Oil
— El Guena dist.at. 2 500	Texas Petroleum Columbia	— Palling Rock dist.at. 6 100	Pennzoil Products
— Duncan Oklahoma dist. at. 48 500	Tosco Corp.	— Bakersfield dist.at.4 200	Tosco Corp.

mari exportatoare de țiței nemembre OPEC își vor pune în funcțiune noile rafinării aflate în prezent în curs de proiectare sau de montaj.

Creșterea consumului de produse petroliere în zona Pacificului ca urmare a închiderii rafinăriilor japoneze va fi acoperită de noile rafinării în curs de montaj din zona Orientului Mijlociu, așa încît tendința de deplasare a industriei de prelucrare a țițeiului din zonele de consum spre cele de extracție apare tot mai evidentă.

Pentru a rămîne competitive cu rafinăriile din Orientul Mijlociu, cele vest-europene trebuie să facă eforturi deosebite pentru valorificarea maximă a fiecărei tone de țiței importat.

În prețuri reale (eliminînd influența inflației) prețul țițeiului la sfîrșitul anului 1984 a fost, aproximativ, de numai 65% din cel mediu din anul 1979, așa încît în anii viitori nu este exclusă o nouă presiune asupra prețului țițeiului care va influența și industria petrochimică.

În Olanda, de exemplu, rafinăriile și-au redus în ultimii ani parțial capacitatea de producție pentru distilarea primară, iar în prezent se preocupă de optimizarea producției pentru obținerea unor cantități maxime de fracțiuni ușoare, pentru reducerea consumurilor energetice și pentru automatizarea întregii fabricații, la instalațiile menținute în funcțiune.

În ceea ce privește industria petrochimică din țările vest-europene, aceasta a manifestat în anul trecut o oarecare tendință de redresare, ca urmare a următoarelor măsuri luate pe parcursul anilor 1982—1984:

— închiderea unor instalații devenite neeconomice;

— îmbunătățirea funcționării instalațiilor existente, pe linia reducerii consumurilor energetice și de materii prime, precum și prin valorificarea superioară a subproduselor;

— diversificarea producției în direcția obținerii unor produse noi care permit realizarea unei eficiențe economice sporite;

— intensificarea automatizării instalațiilor.

Toate aceste măsuri au dus la creșterea indicilor de utilizare a instalațiilor rămase în funcțiune și la creșterea eficienței acestora.

Pe linia noilor produse realizate de industria petrochimică, trebuie remarcată creșterea consumului de polietilenă liniară de joasă densitate, consumul mondial estimîndu-se a crește de la 11,5 mil.t în 1980, la 16,5 mil.t în 1990, printre marii producători înscriindu-se, în prezent, și Arabia Saudită și Canada.

La polipropilenă, unde consumul nu a mai crescut în ultimii ani ca urmare a lipsei de propilenă, este de așteptat ca în urma noilor pirolize construite în țările producătoare de țiței, necesarul în creștere de propilenă să fie asigurat, așa încît se întrevăd noi capacități de producție și pentru acest polimer.

Multe companii petrochimice și-au orientat preocupările spre noi domenii de activitate ale industriei chimice, în vederea obținerii de produse din următoarele grupe:

— chimicale fine cu volum mic, cu prețuri ridicate și cu investiții relativ mici, care se amortizează în termene scurte;

— rășini sintetice speciale ;

— lacuri și vopsele speciale;

— membrane semipermeabile pentru medicină și pentru procese de sparare;

— materiale plastice noi cu aplicații în industria electronică;

— noi catalizatori;

— aditivi pentru bazine neetilate;

— nylon 46, aramid.

Pe linia materialelor plastice se depun ample eforturi pentru a înlocui cu noi copolimeri metalele și aliajele acestora, pentru un număr cît mai mare de repere și subansamble din industria construcțiilor de mașini și, în special, din cea a autoturismelor.

Un domeniu cu totul aparte, care se apreciază că va cunoaște o dezvoltare spectaculoasă începînd chiar cu a doua jumătate a acestui deceniu, este cel al biotehnologiei. În acest domeniu, se apreciază că producția de hormoni de uz uman și veterinar, de antibiotice, de substanțe pentru diagnostic, de enzime și de biocatalizatori va spori simțitor.

Situația stagnantă din subramurile tradiționale ale industriei chimice și petrochimice a creat mari neajunsuri și firmelor de engineering.

O parte din acestea s-au desființat, iar altele s-au reprofilat pe linia realizării grupelor de produse amintite, pe modernizarea instalațiilor existente, în vederea reducerii consumurilor energetice, pe chimizarea cărbunilor, pe epurarea apelor reziduale și pe reducerea, în general, a noxelor emise în industria chimică, adică în domeniul în care se fac mai multe investiții.

Hydroc. Proc. 9/84

M.L.

tehnico-ştiinţifice

Progrese în recuperarea şi valorificarea energiei sub formă de abur de înaltă presiune în industria acidului sulfuric

La eforturile ce s-au depus şi la rezultatele ce s-au obţinut pe linia recuperării şi valorificării energiei în industria acidului sulfuric a contribuit în mare măsură faptul că, în perioada 1972—1982, pe plan mondial, costul energiei a crescut de cinci ori, în timp ce costurile de investiţii au crescut de numai două ori.

Industria acidului sulfuric este o industrie care produce, în paralel cu produsul principal, şi cantităţi mari de energie. Astfel, în cazul folosirii sulfului elementar ca materie primă, cantitatea totală de energie ce se degajă la combustia sulfului la bioxid de sulf, din oxidarea acestuia la trioxid de sulf, din formarea acidului sulfuric din trioxid de sulf şi apă şi din diluarea acidului sulfuric rezultat la concentraţia de 98,5% este de 535,8 kJ/mol.

În cazul unei instalaţii de acid sulfuric cu o capacitate de producţie de 1 000 t/zi bilanţul energetic în cazul folosirii sulfului elementar ca materie primă şi al echipării instalaţiei cu dublu contact, dublă absorbţie, este următorul:

Energie degajată din instalaţie	GJ/h	%
— combustia sulfului	126,4	53,2
— conversia catalitică a bioxidului de sulf	41,9	17,7
— adsorbţia trioxidului de sulf	58,2	24,5
— diluţia pentru obţinerea acidului	5,4	2,3
— condensarea apei în turnurile de uscare	5,4	2,3
— total căldură de reacţie	237,3	100,0
— energie pentru suflante (+)	6,7	
— pierderi de căldură (—)	7,1	
— surplus net	236,9	
Energie ce părăseşte instalaţia		
— energie sub formă de abur de înaltă presiune	130,2—142,3	55—60%
— energie de joasă temperatură	88,7—100,9	37,5—42,5%
— energie pierdută cu gazele reziduale	4,6	2%
— energie termică inclusă în acid	1,3	0,5%

Desigur, aceste cifre pot varia, nu în limite largi, de la o instalaţie la alta, în funcţie de poziţia suflantei de aer (înainte sau după turnurile de uscare), de umiditatea aerului folosit, de temperatura gazelor în proces etc.

Instalaţiile de acid sulfuric cu un singur contact (folosind tot sulf elementar ca materie primă) produc aceeaşi cantitate de abur de înaltă presiune ca şi cele cu dublu contact, dar consumă mai puţină energie electrică (datorită necesităţilor mai mici de pompare, ca rezultat al unui randament mai redus al sulfului). În cazul folosirii ca materie primă a piritelor, cantitatea de abur de înaltă presiune rezultată este şi mai mare (circa 1,25 t/t de acid sulfuric faţă de 1,15 t/t în cazul sulfului elementar) dar energia electrică consumată este mai mare (circa 100 kWh/t de acid faţă de 60 kWh/t în cazul sulfului). În plus, pierderile de căldură la răcitorul de acid sînt cu 20—30% mai mari, fapt pentru care în astfel de instalaţii este necesară adoptarea a două scheme de recuperare a căldurii (sub formă de abur de înaltă presiune şi sub formă de energie de temperatură joasă).

În continuare se prezintă succint sistemele adoptate în diferite instalaţii, pentru valorificarea şi recuperarea optimă a căldurii reziduale din instalaţiile de acid sulfuric.

Cantităţile de abur rezultate din instalaţiile de acid sulfuric pot fi mărite prin folosirea unor concentraţii mai mari de bioxid de sulf, în paralel cu economia de energie ce se realizează la suflante prin introducerea unui volum mai mic de aer în instalaţie. În instalaţiile existente, se poate asigura funcţionarea acestora la o concentraţie de bioxid de sulf de 12%, folosind catalizatori noi cu activitate ridicată. În paralel cu aceste economii, un volum mai redus de gaze reduce proporţional şi pierderile de energie sub formă de căldură provocate de eliminarea acestora în atmosferă. În noile instalaţii realizate de compania Monsanto Enviro-Chemsistems, volumul total de gaze vehiculate în instalaţie sînt mai reduse cu circa 15—20%, fapt ce prezintă următoarele avantaje:

— reduceri de dimensiuni la coloane şi la alte utilaje din instalaţie;

— reducerea suprafeţelor schimbătoarelor de căldură datorită unei diferenţe mai mari de temperatură.

Noile proiecte prevăd un singur reactor de conversie a bioxidului de sulf cu cinci straturi catalitice (3+2) şi cu catalizatori cu activitate ridicată, care asigură un randament de conversie de 99,7%.

O mare parte din căldura totală degajată din reacţie este pierdută prin sistemul de adsorbţie intermediară a trioxidului de sulf. La mijlocul deceniului trecut, compania Lurgi a realizat aşa-numita "absorbţie fierbinte — în echicurent", care permite gazelor ce trec prin absorber să fie evacuate la o temperatură mai ridicată decît la absorbţie prin contracurent, fapt ce duce inerent la un consum mai mic de energie suplimentară pentru reîncălzirea gazelor la temperatura de reacţie înainte de a fi reintroduse în reactorul catalitic. Reducînd temperatura de lucru, schimbătoarele de căldură trebuie confecţionate din teflon sau sticlă, care implică (avînd coeficienţi mici de transfer) suprafeţe de schimb de căldură mai mari şi sînt mai scumpe. Cu toate acestea, creşterea producţiei de abur de înaltă presiune cu 10—12% justifică efortul suplimentar de investiţii. În compensaţie, acest procedeu Lurgi a înlocuit coloanele de absorbţie convenţionale cu absorbere tip Venturi, care sînt mult mai ieftine şi care ocupă un spaţiu mai redus.

Monsanto foloseşte pentru reducerea pierderilor de căldură un nou sistem de absorbţie finală şi de răcire a acidului, care constă din realizarea unor economizoare de joasă temperatură, care extrag mai multă căldură din gazele acide şi preîncălzesc mai eficient apa necesară obţinerii aburului de înaltă presiune. Ca efect al introducerii acestor economizoare realizate din materiale rezistente la coroziune, la ieşirea din economizor, temperatura gazelor se reduce de la 230°C la 180°C, cantitatea de energie suplimentară recuperată fiind de circa 500 kW la o instalaţie de acid sulfuric de 1 000 t/zi, economie ce amortizează în scurt timp efortul suplimentar de investiţii.

O modificare menită să reducă consumul de energie şi care s-a generalizat în ultimul timp, atît la instalaţiile noi cît şi la cele existente, constă din schimbarea poziţiei de montaj a suflantei pentru introducerea aerului necesar combustiei sulfului, din poziţia suflantă—turn de uscare în poziţia turn de uscare—aspirator.

În acest nou montaj, căldura necesară comprimării aerului nu mai este preluată şi de vaporii de apă din aerul introdus, şi nici pierdută prin acidul care contribuie la reţinerea acestora. Principalul dezavantaj al acestei metode constă din riscul corodării instalaţiilor de aspiraţie ca urmare a antrenării unor picături de acid sulfuric, dar sistemele de demistere folosite în prezent pentru reţinerea acestora au demonstrat că acest pericol este total eliminat.

Întrucît această instalaţie de aspiraţie este principalul consumator de energie într-o instalaţie de acid sulfuric, cercetările menite să reducă consumurile de energie s-au axat, în principal, pe realizarea unui consum cît mai mic la instalaţia de aspiraţie. Reducerea puterii instalate a acestei instalaţii cu 250 kW, în cazul unei linii de acid sulfuric de 1 000 t/zi, a devenit posibilă ca urmare a reducerii pierderilor de presiune în reactorul de conversie.

Folosind catalizatori ai căror suporţi au forme geometrice noi, cu multe goluri şi suprafeţe specifice mai mari, s-au obţinut, în comparaţie cu catalizatorii convenţionali, reduceri de pierderi de presiune prin straturile de catalizatori de 30—60% şi o durată mai mare de funcţionare a acestora.

În vederea creşterii randamentului de transformare a energiei termice în energie electrică, cu ajutorul aburului de înaltă presiune, s-a trecut la valorificarea căldurilor de reacţie sub formă de abur de 65 at (440°C) în loc de 40 at (400°C), situaţie în care randamentul în energie electrică a crescut cu 6%.

De obicei, instalaţiile de acid sulfuric sînt integrate în cadrul unor complexe de îngrăşăminte chimice, unde căldura generată de acidul sulfuric este preluată integral sub formă de abur. La unele instalaţii de acid sulfuric, aburul de înaltă presiune este folosit la obţinerea energiei electrice cu ajutorul unor turbine cu condensare şi prize variabile la 8,6 şi 1,7 at. Dacă necesarul de aburi al complexului la medie şi joasă presiune este mai mic decît cel rezultat din prima turbină, se recurge la a doua turbină de condensare pentru a obţine cantităţi suplimentare de energie electrică. În funcţie de caracteristicile aburului de înaltă presiune şi de tipul de turbină folosit, se obţin cantităţi diferite de energie electrică şi influenţe economice inerent diferite în comparaţie cu platformele în care aburul de înaltă presiune nu este folosit şi la obţinerea energiei electrice.

În cazul unei instalaţii de acid sulfuric de 2 000 t/zi cu o durată de funcţionare anuală de 8 400 ore pot apare în comparaţie cu varianta convenţională (1) şi alte două variante (2 şi 3), cu o singură turbină cu condensare şi prize variabile, (tabelul 1).

Din examinarea datelor prezentate rezultă eficienţa economică netă a cogenerării de energie electrică în instalaţiile de acid sulfuric.

Sulphur nr. 174/1984

M.L.

Utilizarea energiei reziduale de joasă temperatură de la instalaţiile de acid sulfuric

În cele ce urmează se prezintă succint posibilităţile de utilizare a conţinutului caloric a acidului sulfuric recirculat din sistemele de uscare a aerului şi de absorbţie, care în majoritatea instalaţiilor existente nu este valorificat.

Astfel, compania Lurgi a pus la punct o tehnologie eficientă pentru reconcentrarea acidului sulfuric epuizat şi diluat la o concentraţie de 70—72%, folosind concentratoare de tip Venturi, similare celor utilizate la absorbţia trioxidului de sulf.

În acest scop, gazele uscate şi fierbinţi rezultate de la absorbţia finală cedează energia calorică acidului sulfuric diluat, concentrîndu-l şi preluînd vaporii de apă din acesta din urmă. Apoi gazele saturate cu vapori de apă şi răcite sînt evacuate în atmosferă, în aceste condiţii economisindu-se pentru fiecare tonă de apă evacuată 1,2 t abur. Instalaţia de reconcentrare este echipată cu două serii de tuburi Venturi, pentru a crea, de fapt, un evaporator cu dublu efect. O astfel de instalaţie este folosită de compania Süd-Chemie pentru a concentra un acid sulfuric de 30% provenit de la o instalaţie de spălare a gazelor aparţinînd unei secţii de prăjire a piritelor. La Kelheim, aceeaşi companie deţine o instalaţie similară, unde concentrează un acid sulfuric epuizat provenit de la instalaţii de sinteze organice şi anorganice amplasate la o distanţă de circa 100 km, şi utilizează apoi acidul reconcentrat la fabricarea superfosfatului. Gazele calde folosite pentru reconcentrare provin de la două instalaţii de acid sulfuric (una de 220 t/zi şi alta de 150 t/zi).

Tabelul 1

	Varianta 1	Varianta 2	Varianta 3
Caracteristicile aburului, at şi °C	40 şi 400	40 şi 400	60 şi 440
Energie electrică netă generată, MW	—	9,55	10,70
Puterea instalată, MW	6,0	(3,55)	(4,70)
Investiţii suplimentare, mil. $	—	5,1	5,62
Cheltuieli anuale, mil. $	3,02	1,02	1,57
Economii anuale, mil. $	—	4,04	4,59
Durata de amortizare din economii, ani	—	1,26	1,22

Cea mai largă utilizare a căldurilor reziduale de joasă temperatură din instalaţiile de acid sulfuric constă din folosirea acestora la fabricarea acidului fosforic pe platformele industriale, în care sînt încadrate aceste instalaţii. De obicei, aceste călduri reziduale sînt folosite la, concentrarea acidului fosforic de la circa 28% P_2O_5 la 54% P_2O_5, situaţie în care se economisesc în medie 2—2,2 t abur pe tona de P_2O_5. Întrucît concentrarea acidului fosforic are loc în evaporatoare în vid la temperaturi de 70—80°C, ca sursă de căldură se foloseşte chiar conţinutul caloric al acidului sulfuric realizat în instalaţiile alăturate. Acest procedeu este pe deplin realizabil în noile instalaţii echipate cu schimbătoare de căldură confecţionate din materiale rezistente la coroziunea ambilor acizi. Sistemul este foarte eficient, dar implică amplasarea instalaţiilor de concentrare a acidului fosforic în imediata apropiere a instalaţiilor de absorbţie a trioxidului de sulf.

Pentru instalaţiile existente ce nu permit acest lucru, s-a pus la punct un sistem mai flexibil, cu ajutorul unui circuit închis de apă sub presiune. Acesta preia căldura de la acidul sulfuric şi o cedează acidului fosforic în schimbătoare de căldură din grafit. Căldura reziduală a acidului sulfuric poate fi utilizată şi la obţinerea apei calde. În acest scop, în noile instalaţii, vechile schimbătoare de căldură din fontă care aveau o fiabilitate redusă au fost înlocuite cu schimbătoare cu fascicule tubulare în care acidul circulă prin spaţiul intertubular, iar apa în spaţiul tubular. Aceste schimbătoare sînt confecţionate din oţeluri inoxidabile de tipul 316 L şi protejate prin protecţie anodică. Compania Alfa-Lavel a realizat recent schimbătoare de căldură plane, mult mai compacte, protejate, de asemenea, prin protecţie anodică şi confecţionate din oţeluri inoxidabile ce pot funcţiona pînă la temperatura de 110°C.

Compania Du Pont, foloseşte în acelaşi scop schimbătoare cu fascicul tubular cu ţevi din polimeri fluoruraţi etilen—propilenici, avînd un diametru de 3,2 mm, ce pot funcţiona pînă la temperaturi de 150°C.

Compania Borregard, în instalaţia de la Saepborg, recuperează căldura sub forma de apă caldă de la turnurile de uscare şi de la reactoarele intermediare şi finale ale unei instalaţii de acid sulfuric ce funcţionează cu pirită. Această căldură este utilizată la încălzirea a 420 m³/h de la 40 la 80°C şi folosită ca atare la o fabrică de celuloză amplasată în apropiere. Prin această valorificare, se economisesc anual 18 000 t combustibil lichid, situaţie în care costul instalaţiei de recuperare a căldurii, pusă în funcţiune în anul 1976, se amortizează în întregime la fiecare 6—7 luni. În prezent, se studiază posibilitatea valorificării căldurii la 90°C pentru a economisi cantităţi suplimentare de combustibil lichid.

La complexul de acid sulfuric—acid fosforic Donau-Chemie din Austria s-a realizat un circuit închis de apă fierbinte cu multe utilizări, care au asigurat complexului o totală independenţă din punct de vedere termic. Trei instalaţii de absorbţie (aparţinînd la trei instalaţii de acid sulfuric) permit obţinerea apei fierbinţi, din care una singură asigură căldura necesară concentrării acidului

fosforic. Acidul fosforic este concentrat de la 25—28 la 52—54% P_2O_5, cantitatea de căldură folosită în acest scop şi preluată de la instalaţiile de acid sulfuric fiind de aproximativ de 26 GJ/h. A doua instalaţie de acid sulfuric cu o capacitate de producţie de 400 t/zi cedează căldura de absorbţie, răcind acidul sulfuric de la 125 la 110°C cu ajutorul unui circuit de apă demineralizată, încălzindu-se sub presiune de la 100 la 115°C în două schimbătoare de căldură protejate anodic şi montate în paralel.

Cea de a treia instalaţie de acid sulfuric cedează circuitului de apă caldă circa 28—30 GJ/h. Căldura aceasta este utilizată la fabricarea fosfoghipsului, la uscarea îngrăşămintelor, precum şi la preîncălzirea apei pentru cazane.

În paralel, pe platformă se obţine şi abur de înaltă presiune la 45 at şi 420°C care este destinat producerii de energie electrică cu o turbină de contrapresiune, reducînd astfel consumul de electricitate de pe platformă.

În anumite cazuri, instalaţiile de acid sulfuric nu sînt încadrate în complexe de îngrăşăminte, situaţie în care valorificarea căldurii reziduale de joasă temperatură şi-a găsit alte soluţii.

Astfel, în Suedia, la Helsingborg, unde există trei instalaţii de acid sulfuric ce se află într-o asemenea situaţie şi unde răcirea acidului sulfuric se făcea iniţial cu ajutorul apei de mare, s-a trecut la utilizarea unui schimbător de căldură protejat anodic pentru a încălzi un circuit de apă demineralizată de la 65 la 92°C. Această apă este trimisă în oraşul Helsingborg, cu 100 000 locuitori, unde este încălzită mai departe, la temperatura de 115°C cu ajutorul combustibilului lichid, căldura rezultată fiind destinată termoficării. Investiţia totală, inclusiv reţeaua tur—retur dintre uzină şi oraş, a atins 10 mil. $. În schimb, se economisesc anual circa 35 000 t combustibil lichid.

În Danemarca, se recuperează de la o uzină de acid sulfuric de 750 t/zi circa 45 GJ/h, care sînt introduse în reţelele de termoficare, iar în R. F. Germania, la Sachtleben, unde funcţionează patru instalaţii de acid sulfuric pe pirită, cu o capacitate de producţie totală de 1 850 t/zi se recuperează circa 95 GJ/h, din care 20—28 GJ/h se folosesc pentru a încălzi apa dedurizată de la 10 la 80°C, iar restul se distribuie prin reţelele de termoficare.

La uzinele de acid sulfuric amplasate pe ţărmul mării, în regiunile în care lipseşte apa industrială, căldura reziduală din instalaţiile de acid sulfuric se foloseşte la desalinizarea apei. În cazul unei instalaţii de acid sulfuric cu o capacitate de producţie de 1 000 t/zi, se pot obţine din apă de mare circa 4 000 m^3/zi apă desalinizată.

O astfel de instalaţie a fost realizată la complexul de îngrăşăminte chimice Gardinier, la Socadour, în sudul Franţei. În această instalaţie, acidul sulfuric rezultat de la absorbţie este răcit de la 110°C cu ajutorul unui circuit de apă fierbinte (închis) care astfel se încălzeşte de la 65 la 95°C. Acest circuit serveşte la rîndul său, parţial, la preîncălzirea apei dedurizate de la 40 la 90°C, parţial la preîncălzirea de la 20° la 70°C a apei pentru spălarea filtrelor de la instalaţia de acid fosforic şi, parţial, la încălzirea une instalaţii de evaporare a apei de mare cu multiplu efect, care produce circa 70 m^3/h apă dedurizată. Economia de cheltuieli ce rezultă din valorificarea căldurilor reziduale la această instalaţie o amortizează în circa 18 luni.

În sfîrşit, o altă cale de valorificare a căldurilor reziduale de joasă temperatură din instalaţiile de acid sulfuric o constituie obţinerea de energie electrică cu ajutorul unui ciclu Rankine. În acest ciclu, căldurile de joasă temperatură sînt utilizate pentru a vaporiza într-un circuit închis lichide cu puncte de fierbere joasă, ca de exemplu, freonul. Vaporii formaţi trec printr-o turbină de expansiune cuplată cu un electrogenerator, iar după destindere sînt condensaţi cu recuperarea căldurii de condensare, şi reintroduşi în evaporator. Se apreciază că, în cazul unei instalaţii de acid sulfuric pe sulf cu o capacitate de producţie de 1 000 t/zi şi cu o temperatură medie a apei de răcire de 32°C, pot fi exportaţi din instalaţie pînă la 1 200 kW.

Exemplele menţionate sînt, în final, soluţii pentru reducerea costurilor de fabricaţie adoptate la diferitele situaţii în care se găsesc fabricile de acid sulfuric. În Florida, de exemplu, măsuri similare aplicate în cazul unui complex de îngrăşăminte fosfatice au redus costurile tonei de acid fosforic cu 15—22 $, fapt nu lipsit de importanţă.

Sulphur 174/1984

M.L.

Va renunţa industria petrochimică, cel puţin parţial, la coloanele de separare? Se pare că cel puţin parţial, da.

Aceasta este concluzia la care a ajuns o echipă de cercetători din compartimentul de cercetări tehnologice al companiei ICI. Ei au pus la punct un sistem de separare, denumit „supergravitaţional", în care separarea a doi componenţi dintr-un amestec lichid omogen se face cu ajutorul unei centrifuge.

Ideea acestui nou tip de separator a apărut în urma constatării că probele de distilare efectuate în satelit, în lipsa unui cîmp gravitaţional, nu duc la separarea produselor, aceasta decurgînd numai sub acţiunea gravitaţiei terestre. În aceste condiţii, cercetătorii s-au gîndit că eficienţa separării ar creşte ca urmare a creşterii valorii acceleraţiei gravitaţionale. Ca urmare, ei au construit o centrifugă cu ax vertical, de formă toroidală, al cărei coş este umplut cu aceleaşi materiale ca şi coloanele cu umplutură. Produsul supus separării se introduce prin axul rotorului pe la partea superioară a acestuia şi umple coşul centrifugii, iar fracţia de vapori ce se separă se evacuează pe la partea superioară în timp ce fracţia lichidă rămasă se evacuează pe la partea inferioară a corpului centrifugii.

Primul separator a avut un diametru al rotorului de 30 cm şi o capacitate de separare a 700 t/an amestec. După terminarea experimentărilor cu acest separator, s-a trecut la realizarea unui al doilea separator cu diametrul rotorului de 0,8 m. Din experimentările efectuate cu acesta din urmă, s-a ajuns la concluzia că el are o capacitate de separare echivalentă cu a unei coloane de 1,6 m diametru şi 30 m înălţime. Acest separator a fost conectat la un calculator şi la un spectrograf de masă miniaturizat, care supraveghează eficienţa procesului de separare în mod automat.

Prin noul procedeu, o coloană de distilare se înlocuieşte cu o centrifugă al cărei diametru reprezintă circa 20% din cel al coloanei şi a cărei înălţime reprezintă 10% din cea a coloanei. Controlul operării distilării se afirmă că este mai uşor şi mai eficient în noul procedeu, în comparaţie cu coloanele convenţionale. Economia de investiţii apare substanţială în cazul coloanelor confecţionate din oţeluri inoxidabile sau aliaje speciale.

Procedeul descris a fost concesionat companiei Glitsch, specializată în executarea de talere şi corpuri de umplutură pentru coloane. Specialiştii apreciază că separatorele supergravitaţionale nu vor putea înlocui coloanele de distilare în toate cazurile. Noile separatoare îşi vor găsi aplicaţii cu precădere la deshidratarea gazelor, la dezodorizarea lor, la recuperarea bioxidului de carbon şi la separarea selectivă a hidrogenului sulfurat dintr-un amestec de gaze.

Oricum, acest nou procedeu, ce constituie o primă aplicaţie indirectă a cercetărilor din spaţiul cosmic, deschide perspective interesante în industria petrochimică pe linia reducerii cheltuielilor de investiţii şi a reducerii costurilor de producţie.

Sulphur 174/1984

M.L.

Un nou procedeu de purificare a gazelor de ardere a combustibililor

Recent, compania canadiană Concord Scientific Corp. a pus la punct un nou procedeu de eliminare a bioxidului de sulf şi a oxizilor de azot din gazele de ardere a combustibililor. Noul procedeu constă din iradierea gazelor de ardere cu radiaţii ultraviolete. Apoi, gazele sînt trecute printr-o soluţie de amoniac. Din cercetările făcute, rezultă că sub acţiunea radiaţiilor menţionate, oxizii de azot şi bioxidul de sulf reacţionează cu vaporii de apă existenţi în gaze cu formare de acid azotic şi sulfuric care formează cu amoniacul un amestec de azotat şi sulfat de amoniu. Acest amestec se valorifică sub formă de îngrăşămînt. Autorii procedeului afirmă că acesta se realizează la 20% din costul unor instalaţii convenţionale de purificare a gazelor

de ardere prin spălarea acestora cu soluţii de lapte de var.

Sulphur nr. 174/1984

M.L.

O utilizare eficientă a fosfoghipsului

Sînt binecunoscute neajunsurile pe care le aduce problema depozitării fosfoghipsului ce rezultă ca subprodus la fabricarea acidului fosforic pe cale umedă. Toate încercările de valorificare a fosfoghipsului făcute pînă în prezent nu au dus la o valorificare cu adevărat eficientă, majoritatea producătorilor avînd numai de suportat cheltuielile legate de depozitarea acestuia şi de măsurile de prevenire a poluării mediului înconjurător şi, în special, de prevenire a poluării apelor freatice. În cazul uzinelor aflate pe malul mării, pentru eliminarea acestui costisitor balast s-a propus chiar şi deplasarea acestuia în larg, creîndu-se astfel insule artificiale.

Comapnia Kemira Oy din Finlanda a pus la punct un procedeu pentru valorificarea fosfoghipsului sub formă de pigment pentru industria hîrtiei. În prezent, procedeul este industrializat la fabrica de acid fosforic de la Siilinjarvi. În paralel, compania franceză CDF Chimie a pus la punct o tehnologie propie pentru utilizarea fosfoghipsului la fabricarea hîrtiei, pe baza cercetărilor efectuate de către Centrul Tehnic al Hîrtiei de la Grenoble. În urma experienţelor efectuate, s-a demonstrat că hîrtia obţinută cu adaos de fosfoghips are aceleaşi proprietăţi fizice ca şi cea realizată cu adausurile convenţionale, cu menţiunea că, în comparaţie cu acestea din urmă, fosfoghipsul este mult mai ieftin.

Procedeul francez de obţinere a fosfoghipsului pigment constituie şi obiectul brevetului S.U.A. nr. 4334925 din august 1983. Prelucrarea fosfoghipsului pentru a deveni pigment pentru industria hîrtiei constă, în principal, din creşterea gradului de alb al acestuia. În acest scop, fosfoghipsul, după o purificare fizică, este fin măcinat şi spus apoi unui tratament cu ozon. Toate fazele de prelucrare a fosfoghipsului au loc în suspensie în apă, rezultînd în final un produs sub formă de pastă conţinînd între 50—60% substanţă solidă. Procedeul a fost industrializat încă din anul trecut în cîteva fabrici de hîrtie din nordul Europei.

Este de subliniat încă o dată faptul că prin realizarea procedeelor menţionate s-a făcut un pas important pe linia valorificării eficiente a fosfoghipsului. Se apreciază că acest prim pas trebuie considerat doar ca un început, cercetările în curs urmărind utilizarea fosfoghipsului ca pigment şi în alte sectoare de activitate, care vor duce indirect la creşterea eficienţei instalaţiilor de acid fosforic în paralel cu o mai raţională valorificare a sulfului folosit ca materie primă la fabricarea acidului sulfuric.

Phosph. & Potass. 133/1984

M.L.

Noi limite de adaosuri de compuşi oxigenaţi admise la bazine în cadrul Comunităţii Economice vest-europene

Sînt cunoscute noxele pe care le produc gazele de eşapament de la autoturismele ce folosesc ca agent antidetonant în benzine tetraetilplumbul, precum şi toxicitatea ridicată a acestora şi efectele negative asupra populaţiei în centrele aglomerate din ţările puternic industrializate.

De asemenea, sînt bine cunoscute reglementările tot mai severe impuse constructorilor de automobile cu privire la compoziţia gazelor de eşapament, precum şi cercetările ample privind înlocuirea tetraetilplumbului cu compuşi oxigenaţi (alcooli, eteri, etc.). Gravitatea continuării folosirii tetraetilplumbului este atît de mare în centrele aglomerate, încît o serie de guverne au impus reducerea concentraţiei acestuia şi, treptat, eliminarea utilizării lui. Pentru a stimula abandonarea totală a utilizării tetraetilplumbului în benzine, Comunitatea Economică vest-europeană, în urma unor ample consultări cu producătorii de benzine, cu constructorii de autoturisme şi cu organismele sanitare menite să asigure combaterea poluării mediului înconjurător, au ajuns la sfîrşitul anului trecut la un acord unanim cu privire la limitele de compuşi oxigenaţi ce pot fi folosiţi ca adaos la benzine pentru a înlocui tetraetilplumbul. Acestea sînt indicate în tabelul 1. În cazul în care aceşti componenţi depăşesc limitele maxime din tabel (fapt care poate afecta funcţionarea motoarelor) este obligatorie afişarea la pompele staţiilor de benzină a acestora, pentru avizarea consumatorilor.

Tabelul 1

Adaosul	Limita, %	
	inferioară	superioară
Metanol (inclusiv 40% stabilizant)	5	5
Etanol (inclusiv 30% stabilizant)	7	10
Izopropanol	5	10
Butanol terţiar	7	7
Izobutanol	7	10
Metilterţiarbutileter	10	15
Alte adaosuri	7	10
Amestecuri	10	10

ECN 1147/1984

M.L.

Granularea în strat fluidizat a ureei

Întrucît ureea a devenit cel mai important îngrăşămînt cu azot, s-a cercetat mult forma ei finală de prezentare. La început, particulele solide se obţineau prin cristalizare, care a fost apoi înlocuită cu perlarea. Şi această formă prezentînd unele dezavantaje, s-a preferat granularea şi, în special, granularea în strat fluidizat.

Procedeul de granulare în strat fluidizat (NSM) utilizează ca material de alimentare soluţia de uree cu o concentraţie de aproximativ 95%, care este obţinută într-un evaporator cu o singură treaptă, utilizînd abur la presiune joasă de la instalaţia de sinteză a ureei. Un agent pe bază de formaldehidă care împiedică aglomerarea se amestecă cu soluţia de uree care vine de la evaporator. În granulator, soluţia este pulverizată pe materialul de însămînţare din uree granulată, care este menţinut într-o suspensie fluidizată cu aer. Se utilizează aer comprimat la presiune scăzută pentru a atomiza soluţia de uree — care este întîi preîncălzită puţin peste temperatura de cristalizare a soluţiei, înlăturîndu-se astfel astuparea duzelor de pulverizare. Aerul de fluidizare are aceeaşi umiditate cu mediul ambiant, astfel încît nu este necesară o îndepărtare a umidităţii, chiar dacă climatul este cald şi umed. Acest aer este distribuit sub stratul fluidizat şi împreună cu aerul de atomizare este extras din partea de sus a granulatorului. Iniţial, se introduce în granulator material de însămînţare, continuu acoperit cu picăturile de uree, care cad din duzele de pulverizare. Întrucît diametrul mediu al picăturilor este mult mai mic decît diametrul final al granulelor, pentru a forma o granulă sînt necesare mii de picături. Astfel, fiecare granulă are o structură omogenă, o rezistenţă considerabilă şi un conţinut de umiditate rezidual scăzut, chiar dacă soluţia de uree alimentată conţine aproximativ 5% apă. Conurile de pulverizare se menţin cufundate în stratul fluidizat, şi, astfel, se previne depunerea ureei pe pereţii granulatorului. Placa perforată este astfel proiectată încît să permită forţelor aerodinamice să îndepărteze unele aglomerări care se formează. Un alt principiu important al procedeului NSM îl constituie bilanţul termic din granulator. Deoarece materialul de alimentare în granulator îl constituie o soluţie de uree de 95%, căldura generată prin solidificarea ureei este preluată de granulele care cresc, evaporînd apa din soluţia de alimentare atomizată. Produsul care iese din granulator trece într-un răcitor cu strat fluidizat, care utilizează aerul ca mediu de fluidizare şi răcire. Dacă mediul ambiant este suficient de rece, nu mai sînt necesare îndepărtarea umidităţii şi răcirea. După răcire, granulele sînt sitate şi separate în trei fracţiuni: produsul dorit, particulele fine şi particulele mai mari. Produsul dorit este trimis la depozitare, după răcirea finală, iar celelalte particule sînt trimise în prima cameră a granulatorului, ca material de însămînţare.

Deoarece este necesar un flux de aer moderat, cantitatea de praf de uree în fluxul de aer din granulator este de numai 4—5% din capacitatea instalaţiei. Aerul

extras din granulator şi din răcitor este spălat cu condensat de proces de la sinteza ureei şi aproape tot praful din granulator este îndepărtat. Praful recuperat formează o soluţie de uree cu o concentraţie de 40—50%, care este reciclată la secţia de evaporare de la instalaţia de sinteză a ureei.

Avantajele acestui procedeu constau în următoarele:

Deoarece soluţia de alimentare are o concentraţie de 95%, secţia de evaporare a instalaţiei de sinteză poate fi într-o singură treaptă; aceasta reduce, de asemenea, sarcina secţiei de tratare a condensatului de la instalaţia de sinteză. Astfel, este necesară o investiţie mai mică pentru echipament şi scade necesarul de abur şi de apă de răcire. Ca o consecinţă a bilanţului termic din granulator este necesar mai puţin aer de fluidizare şi granulatorul cu strat fluidizat poate fi mai mic decît instalaţiile cu tambur sau cu talere. Astfel rezultă investiţii şi cheltuieli de exploatare mai mici. Acest procedeu de granulare are un raport de reciclare a soluţiei scăzut, precum şi un raport foarte favorabil de reciclare a solidelor. Un raport scăzut de reciclare a solidelor necesită un ciclu de reciclare mai mic, care influenţează dimensiunea şi preţul instalaţiilor, cum sînt: transportoarele, sitele şi aparatele de măcinare. Granulatorul NSM neavînd părţi mobile, nu necesită o întreţinere specială; numai ventilatoarele şi suflătoarele necesită o întreţinere planificată în condiţii normale.

Nitrogen, nr. 152 noiemb.—dec. 1984, p. 75

L.B.

Fibre carbon

Societatea Mitsubishi Chemical Industries construieşte la Sakaide o instalaţie pentru fabricarea fibrelor carbon, bazată pe gudron, în valoare de 10 mil. dolari. Capacitatea iniţială a instalaţiei va fi de 500 t/an, putînd să fie dublată dacă va fi necesar. Ea este prevăzută să intre în funcţiune în anul 1986 şi va utiliza cele 500 000 t gudron de cărbune produse de societate. Produsul obţinut este prevăzut să fie mai ieftin decît fibrele carbon fabricate din poliacrilonitril. Mitsubishi a planificat să pună la punct procedee de fabricare a fibrelor carbon bazate pe compozite.

ECN nr. 1159, ian. 1985, p. 24

L.B.

Un nou medicament contra ulcerului

În R. P. Ungară a fost pus la punct un nou medicament contra ulcerului, denumit Nilacid, care este prevăzut să fie exportat. Noul medicament va fi produs şi în Venezuela, sub licenţă. El poate fi utilizat şi la bolnavii cu hipertensiune şi diabetici, şi acţionează prin neutralizarea acidului gastric.

ECN nr. 1156, dec. 1984, p. 18

L.B.

Producerea hormonului calcitonin

Cercetători ai Universităţii „Rockefeller" din New York au pus la punct un procedeu pentru fabricarea unei versiuni artificiale a hormonului uman, calcitonin, care are aceeaşi activitate biologică ca proteina naturală, dar care are avantajul, faţă de hormonul natural, că poate fi utilizat cu succes în tratamentul bolii lui Paget. Specialiştii de la Rockefeller au modificat, de asemenea, papaina pentru a oxida nicotinamidele şi au obţinut hormonul creierului, beta-endorfin, deja complet din D-aminoacizi mai avantajos decît din L-enantiomeri naturali.

ECN nr. 1156, dec. 1984, p. 23

L.B

Un nou procedeu pentru fabricarea alcoolilor

Societatea Dow Chemical a pus la punct un nou procedeu pentru producerea metanolului şi a alcoolilor cosolvenţi din gaz de sinteză. Procedeul care utilizează o nouă cale catalitică va fi economic şi va fi folosit pentru producerea aditivului pentru benzină. Societatea afirmă că procedeul poate fi uşor schimbat pentru a permite ca compoziţia amestecului rezultat să fie variată în funcţie de necesităţi. Această flexibilitate este importantă ţinînd seamă de supracapacităţile de metanol curente şi proiectate. Se estimează, de asemenea, că procedeul va permite o creştere a cifrei octanice a benzinei la un preţ redus la jumătate sau chiar mai mult faţă de preţul altor alternative fără plumb.

ECN nr. 1156, dec. 1984, p. 23

L.B.

Un nou catalizator de cracare

Un nou catalizator fluid de cracare, denumit KX-401, a fost pus la punct de societatea Katalistiks International, o sucursală a societăţii Union Carbide. El face parte dintr-o nouă familie de catalizatori pentru octani cu stabilitate mare. Această familie include şi seria Sigma-Plus şi ambele produse sînt superioare catalizatorilor existenţi pe piaţă. Ei pot face să crească cifra octanică în comparaţie cu catalizatorii convenţionali, fără a se reduce randamentul produsului.

ECN nr. 1155, dec. 1984, p. 27

L.B.

Acidul fenilpiruvic

Acidul fenilpiruvic a început să fie utilizat ca materie primă pentru producerea *L*-fenilalaninei, unul dintre ingredienţii aspartamului. Cererea de acid fenilpiruvic care poate fi convertit la fenilalanină utilizînd sisteme de enzime imobilizate, în prezent aproape nulă, poate creşte la 10 000 t în anul 1990. Ca urmare, aceasta poate face să crească preţul benzaldehidei, un precursor pentru acidul piruvic, din care, în prezent, societatea DSM, obţine 10 000 t/an, ca produs secundar.

Perioada de amortizare pentru o instalaţie nouă care produce 2 300 t/an fenilalanină din benzaldehidă, via acid piruvic, care costă 25—45 dolari/kg, variază de la 8 luni la 3 ani, în funcţie de preţul de vînzare.

ECN nr. 1167, martie 1985, p. 19

L.B.

Utilizarea acidului fosforic la rafinarea zahărului

Majoritatea fosfaţilor fabricaţi sînt utilizaţi ca îngrăşăminte, dar există şi o proporţie importantă (aproximativ 11%) care este utilizată în alte scopuri, şi anume: la fabricarea detergenţilor, la prelucrarea nutreţurilor, a băuturilor şi a alimentelor, la tratarea apei etc. În multe din aceste utilizări, fosfaţii trebuie să fie fabricaţi din acid fosforic purificat, cum este cazul, în special, în industria alimentară. La rafinarea zahărului, acidul fosforic este utilizat la un proces de purificare. În acest scop a fost pus la punct procedeul TALOFLOC, care permite, în acelaşi timp, defecarea şi decolorarea melaselor. Acesta reprezintă o combinare de tratare, care implică un agent activ de suprafaţă TALOFLOC, a cărui denumire o poartă şi procedeul), fosfatarea şi adăugarea unui agent de flotare (TALOFLOTE). Procedeul poate fi considerat în 5 trepte. Întîi, materia primă topită este încălzită la apro imativ 80°C şi se adaugă TALOFLOC direct în soluţie, într-o cantitate care variază de la 100 la 700 p.p.m., socotit la cantitatea de zahăr solid. TALOFLOC — clorură de dioctadecildimetilamoniu — este un agent activ de suprafaţă cationic şi gradul de decolorare obţinut depinde de cantitatea adăugată. Precipitatul format poate fi îndepărtat printr-o filtrare simplă la această treaptă, deşi este de preferat ca această treaptă să fie combinată cu procesul de defecare prin fosfatare. Astfel, acidul fosforic de calitate alimentară, într-o concentraţie de 100—300 p.p.m., raportat la cantitatea de zahăr solid, şi oxidul de calciu sînt adăugate la soluţie. Acestea precipită fosfatul de calciu, care absoarbe colorantul şi alte impurităţi insolubile, formînd flacoane sau o pieliţă. Oxidul de calciu se adaugă în special pentru a controla aciditatea soluţiei. Pieliţa (mîzga) poate fi îndepărată mecanic de pe suprafaţa soluţiei, sau, mai eficient, atît de pe suprafaţă, cît şi din interiorul soluţiei, prin flotare. Flotarea se realizează într-un vas separat, care este aerat cu aer la care se adaugă un agent de floculare TALOFLOTE (floculant poliacriloamidic). În această treaptă, se obţine un avantaj în plus, dacă se utilizează TALOFLOC în combinaţie cu un sistem de fosfatare/flotare. Datorită prezenţei agentului activ de suprafaţă, tensiunea interfacială dintre aer şi soluţie este afectată, astfel încît bulele din aer tind să adere la suprafaţa flacoanelor.

În consecinţă, aerarea are loc spontan şi cu adăugarea unor cantităţi foarte mici de TALOFLOTE (aproximativ 5—10 p.p.m., raportat la cantitatea de zahăr solid) flotarea are loc în cîteva secunde. Creşterea eficienţei obţinută cu acest sistem este reflectată în necesarul de timp de retenţie pentru clarificarea soluţiei; în comparaţie cu fosfatarea convenţională, unde timpul de retenţie este de aproximativ o oră, în procedeul TALOFLOC timpul de retenţie este de 20 min sau mai puţin. Separarea fizică a materialului floculat se realizează într-un vas de clarificare special proiectat, circular, denumit TALO. Spre deosebire de vasele de clarificare convenţionale, acest vas nu trebuie încălzit şi lucrează la 85°C. Timpul scurt de retenţie şi temperatura scăzută reduc pierderile de zahăr, datorită degradării termice. Avantajele acestui procedeu, faţă de cele convenţionale, sînt următoarele: un grad de decolorare mai mare, obţinut într-o treaptă; reducerea timpului de retenţie în vasul de clarificare, ceea ce duce la o capacitate crescută a echipamentului existent; procedeul poate fi mai uşor automatizat; sînt necesare mai puţine cheltuieli de exploatare, datorită unui consum mai mic de substanţă ajutătoare la filtrare, de cărbune absorbant şi de abur în alte părţi ale procesului de rafinare a zahărului.

Phosphorus and Potassium nr. 154 noiemb. — dec. 1984, p. 42

L.B.

•cooperare-dezvoltare

Societatea Norsk-Hydro a prevăzut să extindă capacitatea de producţie a îngrăşămintelor NPK la Porsgrunn. Astfel, va construi o nouă instalaţie cu o capacitate de 500 000 t/an îngrăşăminte complexe, care va costa aproximativ 50 mil. dolari. Noua instalaţie va intra în producţie în anul 1987. Capacitatea existentă pentru producerea îngrăşămintelor NPK de la Porsgrunn este de 1,1 mil. t/an.

Phosphorus and Potassium nr. 136, mart.—april. 1985, p. 12

L.B.

În Brazilia, societatea spaniolă INCRO SA va reamenaja două instalaţii de îngrăşăminte, la Suana, Sao Paolo, şi Narzea, care vor avea o capacitate de 130 000 t/an. Lucrările care se efectuează vor avea ca rezultat o reducere a consumului de energie, utilizarea unei materii prime mai ieftine şi îmbunătăţirea calităţii produsului final. În plus, se vor produce 800 000 t/an sulfat de amoniu granulat şi îngrăşăminte NPK cu un conţinut în substanţe active ridicat.

Phosphorus and Potassium nr. 136, mart.—april. 1985, p. 12

L.B.

Societatea Paradeep Phosphates Ltd. din India a anunţat construirea unei instalaţii de acid fosforic la Paradeep, pe coasta de est a Indiei. Instalaţia va avea o capacitate de 244 000 t/an P_2O_5 şi va utiliza procedeul Iacobs-Dorrco, cu un echipament şi materiale îmbunătăţite. La intrarea în funcţiune, această instalaţie de acid fosforic va fi cea mai mare din India.

Phosphorus and Potassium nr. 136, mart.—april. 1985, p. 12

L.B.

În Canada este prevăzută creşterea capacităţilor de producere a amoniacului. Astfel, societăţile Ocelot Chemicals din Calgary şi Devco International din Tusla vor construi o instalaţie cu o capacitate de 198 000 t/an N la Kitimat, în British Columbia. De asemenea, Societatea Alberta Gas Chemicals a planificat o creştere a capacităţii de producere a amoniacului la complexul său de metanol de la Medicine Hat. Instalaţia va intra în funcţiune în anul 1987 şi va avea o capacitate de 290 000 t/an N. Deoarece nu este necesară o instalaţie de reformare a gazului natural pentru obţinerea hidrogenului necesar la producerea amoniacului, cheltuielile de construcţie a instalaţiei vor fi cu 50% mai mici decît cele pentru instalaţii normale. În consecinţă, şi cheltuielile vor fi mai mici şi vor fi înlăturate pierderile de energie şi reformare a gazului natural.

Fertilizer International nr. 199, mart. 1985, p. 18

L.B.

Societatea Occidental Chemical Corp. va construi noi instalaţii de îngrăşăminte în valoare de 15 mil. dolari la White Springs, Florida. Instalaţiile vor intra în funcţiune în anul 1986 şi vor cuprinde un turbogenerator, un condensator şi un turn de răcire şi se vor înlocui echipamentele de energie de la instalaţiile de acid sulfuric. Turbogeneratorul se va utiliza pentru a converti căldura reziduală şi excesul de abur de la două din cele cinci instalaţii de acid sulfuric, care vor fi utilizate la altă instalaţie.

Fertilizer International nr. 199, mart. 1985, p. 18

L.B.

R. S. Cehoslovacă a planificat construirea unei noi instalaţii de fabricare a acidului acetic pe bază de metanol, care va avea o capacitate de 80 000 t/an şi va fi amplasată la Complexul chimic de la Duslo-Sala. Instalaţia va utiliza procedeul Monsanto şi va intra în funcţiune în anul 1989. Din producţia totală de acid acetic, 30 000—40 000 t/an vor fi destinate exportului, restul fiind utilizat pe piaţa internă.

ECN nr. 1164, febr. 1985, p. 23

L.B.

Datorită cererii crescute de polipropilenă, Societatea DSM din Olanda a anunţat creşterea capacităţii instalaţiei sale de la Geleen la 125 000 t/an. De asemenea, Societatea Himont îşi va mări capacitatea în Belgia cu 120 000 t/an, iar în Italia cu 10 000 t/an. Trei societăţi spaniole îşi vor mări, de asemenea, capacitatea. Astfel, Societatea BASF-Espanola va construi o nouă instalaţie cu o capacitate de 25 000 t/an la Tarragona, iar societăţile Alcudia şi Tarragona Quimica îşi vor extinde capacităţile cu cîte 80 000 t/an. În plus, societatea Petrochemie Danubia din Austria a prevăzut construirea unei noi instalaţii, cu o capacitate de 60 000 t/an, la Schwechat.
Societatea ICI va extinde capacitatea sa din Europa de la 250 000 la 300 000 t/an, la Wilton şi Rozenburg, şi a prevăzut o nouă extindere de peste 350 000 t/an în următorii cîţiva ani.

Societatea Solvay este în curs de a extinde capacitatea instalaţiei de la Sarralbe, Franţa, cu 45 000 t/an, în anul 1986, iar societatea Hoechst a reactivat recent instalaţia veche a sa de 50 000 t/an de la Kalsterbach, care a fost transformată să utilizeze catalizatori noi cu activitate înaltă. Capacitatea totală de polipropilenă din Europa de Vest s-a extins la 2,56 mil. t în 1984 şi se prevede să crească la 2,765 mil. t în 1990.

ECN nr. 1164, febr. 1985, p. 26

L.B.

Societatea Unichema Chemie a prevăzut o extindere mare a instalaţiei sale de acizi dimeri cu puritate mare de la Gouda, Olanda. Acizii dimeri sînt utilizaţi pentru fabricarea produselor cu performanţe mari, cum sînt: poliamidele speciale, poliesteri, elastomeri uretanici pentru adezivi, industria de automobile etc.

ECN nr. 1167, mart. 1985, p. 22

L.B.

Societatea Kellogg Continental BV a încheiat un contract cu societatea Akdeniz Gübre Sanayii AS (Akgubre) pentru reutilarea instalaţiilor de acid azotic şi azotat de calciu şi amoniu (CAN) de la Morsin, Turcia. Instalaţiile, care vor intra în funcţiune în anul 1986, vor utiliza procedeul Stamicarbon şi vor fi capabile să producă 1 100 t/zi acid azotic şi 1 800 t/zi CAN, ţinînd seama de standardele stricte privind mediul înconjurător.

Nitrogen, nr. 154, mart.—april. 1985, p. 12

L.B.

documentare

CHIMIE FIZICĂ

Problema enantiomerilor: suport pentru o interpretare a mecanicii cuantice. Problema enantiomerilor este un caz tipic al dificultăţilor întîlnite de mecanica cuantică la interpretarea structurii moleculare. În mod clasic, fiecare enantiomer trebuie considerat ca o moleculă diferită. Transformarea unei forme în alta este interpretată ca rezultînd dintr-o oscilaţie mai mult sau mai puţin rapidă între cele două forme. În cadrul unui formalism strict cuantic, cei doi enantiomeri sînt descrişi de aceeaşi funcţie de undă, corespunzînd unei puteri de rotaţie egale cu zero. Oscilaţia dintre cele două forme este obţinută în mod artificial, considerînd o stare nestaţionară, diferită de starea fundamentală. Diferenţa de comportare dintre amine (nedegenerabile) şi arsine (degenerabile) este imposibil a fi explicată. Se propune o soluţie în cadrul unei noi interpretări a mecanicii cuantice, conform căreia formalismul cuantic dă valoarea medie a diverselor proprietăţi pentru un timp suficient de lung.

JULG, A., Croat. Chem. Acta, 57, nr. 6, 21 mai 1985, p. 1497—1507.

A.W.

Schimbul de spin al radicalilor nitroxid cu ioni N^{2+} în soluţii micelare de dodecilsulfat de sodiu. În studii anterioare, autorul şi colaboratorii săi au cercetat mişcarea moleculară a radicalilor hidrofobi nitroxid solubilizaţi în micele de agent tensioactivi, folosind în acest scop metoda RES. Mobilitatea translaţională a radicalilor în micele a fost estimată din mărimea vitezei de schimb de spin între radicali. Această viteză fiind proporţională cu viteza ciocnirilor între molecule, se poate calcula coeficientul de difuziune translaţională din constanta de viteză de schimb de spin aplicînd un model adecvat pentru procesul de difuziune. În prezentul studiu a fost măsurată viteza de schimb de spin a trei tipuri de radicali nitroxid cu ionii paramagnetici Ni^{2+}, în soluţii apoase, micelare, de dodecilsulfat de sodiu, la 30°C, cu scopul de a urmări în ce măsură prezenţa micelelor de agent tensioactiv influenţează ciocnirile între ionii şi moleculele organice în apă. S-a constatat că doi din cei trei radicali au viteza de schimb de spin accelerată, pe cînd la al treilea radical, ea este micşorată. Interpretarea acestei observaţii a fost făcută pe baza locului diferit unde s-a produs solubilizarea radicalilor în micelele de dodecilsulfat de sodiu.

AIZAWA, M., Bull. Chem. Soc. Jpn., 58, nr. 2, febr. 1985, p. 558—561

E.B.

Radiochimia 2-mercaptoetanolului. Grupările sulfhidril joacă un rol important în multe procese celulare. În acelaşi timp se ştie că sînt foarte susceptibile la acţiunea radiaţiilor ionizante, iar moleculele mici care conţin sulfhidril acţionează ca protectori de sacrificiu. Pentru aceste considerente, reacţiile lor cu radicalii liberi formaţi în soluţii apoase iradiate sînt de un interes considerabil. Un studiu asupra radiolizei 2-mercaptoetanol a dovedit că randamentele în hidrogen, hidrogen sulfurat, disulfură de mercaptoetanol şi etanol sînt în acord cu mecanismul postulat pentru alte molecule care conţin grupări sulfhidril. În toate cazurile studiate s-a găsit că valoarea lui g_H în soluţii neutre este crescută ($g_H = 0{,}7-0{,}9$ molecule/100 eV). Totuşi nu există nici o dovadă experimentală care să permită atribuirea acestui rezultat reacţiei: $\bar{e}_{aq} + RSH \xrightarrow{H^+} RS^{\cdot} + H_2$ (reacţie propusă într-o lucrare anterioară) şi, de asemenea, rezultatele nu au fost confirmate prin datele independent obţinute din studii pe atomi de hidrogen.

MANOHAR, L. şi ARMSTRONG, D.A., Can. J. Chem., 63, nr. 1, ian. 1985, p. 30—32.

T.S.

Studiul spectrofotometric al medicamentelor conţinînd o grupare de 1-4-diazepin-2-tionă. În vederea studierii efectului grupării tiocarbonil în poziţia 2 asupra valorilor pK_a (importante atît din punct de vedere terapeutic cît şi pentru alegerea condiţiilor de extracţie a acestor medicamente din mediile biologice, pentru determinarea prin alte tehnici cum ar fi polarografia, spectrofluorometria, cromatografia de gaze) au fost aleşi doi compuşi din această grupă de medicamente, şi anume: 1,4-tienodiazepin-2-tiona şi 1,4-benzodiazepin-2-tiona, adică: 7-clor-5-(2-clorfenil)-1,3-dihidro-2H-tieno-[2,3-o -[1, 4]-diazepin-2-tion respectiv, 7-clor-5-(2-clorfenil)-1,3-dihidro-2H-(1,4) benzodiazepin-2-tionă. Soluţiile pentru spectrofotometrie au fost preparate prin diluarea cantităţii corespunzătoare de medicament cu metanol sau cu o soluţie tampon corespunzătoare pentru a se obţine o concentraţie a medicamentului de $4 \cdot 10^{-5}$ M. Din cauza solubilităţii reduse a acestor medicamente în soluţii apoase cu *p*H neutru, metanolul se adaugă înainte de soluţia tampon, pînă rezultă o soluţie metanolică de 25%, asigurîndu-se astfel o bună solubilitate în toată gama de *p*H. Pentru a se determina comportamentul medicamentelor la *p*H şi valoarea aproximativă a fiecărui pK_a, a fost studiată gama de *p*H 0—14 din unitate în unitate. Din spectrele obţinute au fost calculate valorile pK_a (la concentraţii conforme legii Beer) utilizînd ecuaţia: $pK_a = pH + \log \frac{A - A_2}{A_1 - A}$, în care A = absorbanţa soluţiei la un *p*H anumit, aproape de valoarea pK_a care urmează a fi determinată, A_1 = absorbanţa corespunzătoare unei soluţii la un *p*H la care medicamentul este în întregime sub formă acidă şi A_2 = absorbanţa corespunzătoare unei soluţii la un *p*H la care medicamentul este în întregime sub formă de bază.

ARCINIEGA FERNÁNDEZ, M.A., ROSAS, J. şi HERNÁNDEZ, H., Boll. Chim. Farm., 124, nr. 1, ian. 1985, p. 19—26.

M.M.

Posibilităţi şi limite ale calculului interacţiunilor intra- şi intermoleculare şi al proprietăţilor magnetice ale moleculelor prin procedeul PCILO. Reprezentarea rezumativă a stadiului actual al performanţelor şi limitelor metodei PCILO (= *P*erturbative *C*onfiguration *I*nteraction using *L*ocaliced *O*rbitals) demonstrează capacitatea sa de a oglindi atît interacţiunile intra-, cît şi pe cele intermoleculare, folosind un minim de calcule. Pentru cele două puncte slabe metodice, analizate, ca descrierea „perechii singulare" şi redarea structurilor de legătură delocalizate sînt prezentate variante de rezolvare. Procedeul elaborat de autori pentru calculul potenţialului electrostatic cu funcţii de undă PCILO, posibilitatea de calcul al sistemelor periodice neperturbate şi perturbate, includerea parametrizării integrale Boyd-Whitehead în formalism şi determinarea proprietăţilor magnetice ale moleculelor au lărgit considerabil spectrul de utilizare a metodei PCILO. Pe baza stadiului atins în analiza şi perfecţionarea procedeului PCILO a putut fi abordat cu succes studiul teoretic a numeroase probleme interesante sub aspect experimental. Rezultatele obţinute atît metodologic, cît şi aplicativ justifică concluzia că metoda PCILO va constitui şi în anii următori unul din procedeele semiempirice cu cele mai multe utilizări.

LOCHMANN, R. şi WELLER, T., Z. Chem., 25, nr. 4, apr. 1985, p. 126—131.

A.W.

Proprietăţile azotatului de etilamoniu şi ale amestecurilor sale cu apa. Volumele molare parţiale ale apei şi azotatul de etilamoniu au fost determinate cu precizie pentru amestecuri în diverse proporţii între apa pură şi sarea topită la 298 K. S-a arătat că volumul molar parţial al apei urmează o lege de variaţie liniară cu fracţia molară x a sării, pentru valori ale lui x peste 0,04. S-au stabilit legile care descriu variaţiile principalelor mărimi termodinamice legate de volume, pentru sare, apă şi soluţie. S-a arătat de asemenea că volumul intrinsec al sării în soluţii concentrate ($x > 0{,}04$) este identic cu volumul molar al sării topite pure şi că valoarea volumului molar aparent al apei corespunde unei estimări convenabile volumului mediu efectiv ce poate fi atribuit fiecărei molecule de apă din soluţie.

HADDED, M., BIQUARD, M. ş.a., Can. j. Chem., 63, nr. 3, mart. 1985, p. 565—570.

T.S.

Calculul termodinamic al diagramelor de echilibru a sistemelor binare oxidice. Pe baza diagramei de echilibru cunoscute MgO—CaO se demonstrează posibilitatea efectuării calculelor termodinamice ale diagramelor, folosind modelul soluţiilor regulate pentru domeniul topiturilor şi a soluţiilor subregulate pentru faza solidă. Pe baza calculelor termodinamice şi a datelor experimentale a fost construită diagrama de echilibru a sistemului NiO—CaO, în domeniul de echilibru cu soluţia. Cunoscînd ecuaţia curbei solidus, au fost calculate curbele liquidus din diagramele MnO—CaO şi MgO—MnO, obţinîndu-se o bună concordanţă cu datele experimentale.

KAMENEŢKAIA, D.S., RISKIEV, T.T., REVZIN, B.L. şi Ni, L.M., Izv. Akad. Nauk S.S.S.R., Neorg. Materiali, 21, nr. 3, mart. 1985, p. 422—425.

G.G.

Posibilităţi pentru calcularea entalpiei de vaporizare a unor amestecuri de hidrocarburi cu puncte medii de fierbere, din temperatura de fierbere. Din măsurători izobare a presiunilor de vapori cu ajutorul unei aparaturi modificate după Scatchard a fost determinată entalpia de vaporizare ΔH_{vB} pentru 70 de fracţiuni petroliere cu domeniul de fierbere 180—240°C ale ţiţeiului sovietic din Romaşkino. Deşi există diferite relaţii cu privire la calcularea entalpiei de vaporizare, ele sînt aplicabile numai cu erori mari. Autorii propun o relaţie care, pe lîngă temperaturile de fierbere, ţine seama şi de compoziţia grupelor de componente. Deşi această relaţie nu dă o măsură echivocă a proporţiei de hidrocarburi parafinice, naftenice şi aromatice, ea include indicele de refracţie şi densitatea, două proprietăţi determinate în esenţă de structura chimică a componentelor. Calcule comparative au fost efectuate cu includerea relaţiei lui Kistiakowski şi a relaţiei lui Gambill. Dependenţa entalpiei de vaporizare de temperatura de fierbere, stabilită prin valori experimentale şi cu relaţia propusă, arată modificări sistematice, care nu pot fi explicate prin erori la măsurarea presiunii de vapori. Relaţia lui Gambill redă destul de bine valoarea medie a dependenţei experimentale, dar nu explică modificările periodice. Asemenea modificări sistematice pot fi, însă, explicate cu ajutorul corelaţiei între entalpia de vaporizare şi compoziţia grupelor de componente.

RÖDICKER, H., WEY, K., STANZEL, D. şi SCHÖN, J., Chem. Tech. (Leipzig), 37, nr. 5, mai 1985, p. 208—210.

E.B.

Studiul descompunerii nitrobenzenului prin coincidenţă fotoelectron-fotoion. 2. Termochimia descompunerii. Sub aspectul înţelegerii dinamicii de descompunere a nitrobenzenului, luarea în consideraţie a datelor termochimice este de o importanţă fundamentală. Caracteristicile termochimice ale canalelor de descompunere a nitrobenzenului au fost rezumate în articol sub forma unei diagrame a energiei potenţiale. Ionul de nitrobenzen este metastabil sub aspectul formării $C_6H_5O^+$ şi NO^+. Bariera de activare inversă a ambelor disocieri este de peste 1 eV. Energia internă a C_6H_5O este suficientă pentru continuarea disocierii prin pierdere de CO, respectiv C_2H_2O. Se poate admite că radicalul C_6H_5O nu se formează cu geometria cea mai stabilă. Căldura de formare a ionului $C_4H_3^+$ la OK s-a găsit a fi de 1165 kJ/mol. Modelarea coeficienţilor vitezelor de descompunere prin teoria cvasi-echilibrului a permis calculul energiilor ionilor produşi. Disocierea cu pierdere de NO_2 are loc rapid, în stare excitată, nefiind astfel în competiţie cu pierderea de NO.

PÁNCZÉL, M. şi BAER, T., Magy. Kém. Folyoirat, 91, nr. 4, apr. 1985, p. 153—156.

A.W.

Acţiunea olefinelor asupra descompunerii termice a propanului, 4. Acţiunea propenei. Autorii au determinat în domeniul de temperatură de 779—812 K, pe baza reacţiilor de descompunere termică ale amestecului de propenă/propan în raportul molar 0,0—0,33 (în unele cazuri într-un raport mai mare), funcţiile de influenţare care descriu inhibiţia propenei asupra descompunerii propanului. Acţiunea de micşorare a vitezei a fost explicată, în afară de reacţiile de adiţie $C_3H_6 + \cdot H \rightarrow 1\text{-}\dot{C}_3H_7$ şi $2\text{-}\dot{C}_3H_7$, în primul rînd prin reacţiile $C_3H_6 + \cdot R \rightarrow \cdot C_3H_5 + RH$ ($\cdot R$ însemnînd radicalii $\cdot H$, $\dot{C}H_3$ şi $2-\dot{C}_3H_7$). Ei au stabilit că majoritatea radicalilor alil formaţi se transformă mai departe în treapta de lanţ $C_3H_8 + \cdot C_3H_5 \rightarrow 1\text{-}\dot{C}_3H_7 + \dot{C}_3H_6$, respectiv $2-\dot{C}_3H_7 + C_3H_6$, însă, datorită reactivităţii lor mai mici, ei refac mai încet lanţul de descompunere decît radicalii iniţiali. Pe baza variaţiei caracteristice a raportului v_{CH_4}/v_{H_2} s-a putut determina raportul vitezelor reacţiilor de preluare a H-lui din propenă şi propan de către radicali. Autorii au stabilit că, în aceste reacţii, nu există o diferenţă semnificativă între selectivităţile radicalilor. Pentru interpretarea variaţiilor mecanismul de descompunere trebuie completat şi prin reacţia $2\text{-}\dot{C}_3H_7 + C_3H_6 \rightarrow 1-\dot{C}_3H_7 + C_3H_6$. La evaluarea curbelor de influenţare, autorii au stabilit că, sub acţiunea propenei, trebuie luată în consideraţie şi apariţia reacţiilor de iniţiere $C_3H_6 + C_3H_8 \rightarrow \cdot C_3H_7 + \dot{C}_3H_7$ şi $C_3H_6 + C_3H_6 \rightarrow \dot{C}_3H_5 + \dot{C}_3H_7$. Prin estimarea parametrilor, au fost determinate raporturile de viteze caracterizînd reacţiile de iniţiere menţionate, descompunerea unimoleculară a propanului, preluarea hidrogenului prin radicali de la propan şi propenă, izomerizarea intermoleculară a radicalului 2-propil prin propan şi propenă şi preluarea H-ului de la propan de către radicalii alil şi metil; valorile acestora sînt date sub formă de tabele.

DOMBI, A. şi HUHN, P., Magy. Kém. Folyóirat, 91, nr. 3, mart. 1985, p. 113—118.

A.W.

Influenţa temperaturii asupra formării şi dizolvării bromurii de cupru. S-a studiat influenţa temperaturii asupra formării şi dizolvării soluţiilor apoase dezaerate de bromură de cupru 0,2 M la pH = 4. Morfologia bromurii de cupru acumulată pe anodul de cupru dovedeşte că aceasta precipită în apropierea electrodului. Dacă se operează la un potenţial constant (—70 mV), la 71°C se formează plachete foarte mari de CuBr, pe cînd la 22°C, produsul precipită sub formă de granule. La 71°C, atunci cînd apar fisuri mari pe film, se observă variaţii neregulate de curent pe curbele curent-timp. S-a presupus că aceste variaţii se datorează formării şi reparării fisurilor din film. Curentul anodic atinge eventual o valoare constantă care este egală cu viteza de dizolvare a precipitatului de CuBr ce se formează pe electrod. Se poate prezice complet influenţa temperaturii asupra dizolvării făcînd ipoteza că etapa care determină viteza de dizolvare a acestui compus este transferul de masă al intermediarilor, ca de exemplu $CuBr_2^-$, de la suprafaţa electrodului în volumul electrolitului.

BROSSARD, R.L. şi RAYNAUD, G.M., Can. J. Chem., 63, nr. 3, mart. 1985, p. 720—724.

T.S.

Un studiu teoretic al influenţei structurii suprafeţei asupra chemisorbţiei azotului pe feţele monocristalului de fier. S-a aplicat calculul Hückel Extins (E.H.) pentru a determina energia clusterilor de Fe_x (cu $x = 9, 10, 13, 15, 18$) utilizaţi pentru modelarea feţelor 111, 100, 110 ale suprafeţei unui monocristal de fier. Au fost calculate energiile de interacţiune ale azotului atomic şi molecular cu fiecare cluster pentru diferite configuraţii geometrice ale sistemului. Pe baza acestor date, consideraţii termodinamice şi cinetice au permis stabilirea următoarei ordini de reactivitate a diferitelor suprafeţe la sinteza amoniacului: 111 > > 100 > 110. Confruntarea cu datele experimentale a dat rezultate cît se poate de satisfăcătoare.

ORTOLEVA, E. şi SIMONETTA, M., Croat. Chem. Acta, 57, nr. 6, 21 mai, 1985, p. 1387—1393.

A.W.

Influenţele pH-ului şi temperaturii asupra proprietăţilor de oxidare—reducere ale adriamicinei adsorbite pe o suprafaţă de electrod de mercur. Într-un studiu anterior, autorii au arătat că adriamicina este adsorbită puternic pe o suprafaţă de electrod de mercur şi că reacţia redox electrochimică a părţii de chinonă a adriamicinei adsorbite într-o soluţie acidă poate fi explicată prin teoria

unei reacţii redox cu un electron, în două etape. Constantele de viteză de transfer de sarcină, potenţialele redox şi constantele de formare a semichinonei ale reacţiei redox de la suprafaţă au fost determinate la valorile 2,69 şi 4,54 de *p*H folosind voltametria de dicroism ciclică. În prezenta lucrare a fost studiată dependenţa de *p*H a potenţialului redox şi a constantei de formare a semichinonei în vederea obţinerii de informaţii cu privire la echilibrul protolitic al formelor reduse şi de semichinonă, ca şi a formei oxidate (sau înrudite) ale adriamicinei adsorbite. Echilibrul protolitic şi stabilitatea chimică a formei oxidate a adriamicinei în soluţie au fost de asemenea studiate spectrofotometric. Au fost determinate constantele termodinamice ale reacţiei de formare a semichinonei la *p*H = 4,5.

KANO, K., KONSE, T. şi KUBOTA, T., Bull. Chem. Soc. Jpn., **58**, nr. 2, febr. 1985, p. 424—428.

E.B.

Interpretarea teoretică a funcţiilor de tranzienţă măsurate în prezenţă de ioni perturbanţi ale electrozilor ion-selectivi pe bază de precipitat. Electrozii ion-selectivi pe bază de precipitat semnalizează în aşa-numitul domeniu biionic prin funcţii nemonotone (tranziente) de potenţial—timp modificarea bruscă a activităţii ionilor perturbanţi. Descrierea cantitativă a semnalelor tranziente înregistrate în cazul perturbării prin ioni bromură, cu electrozi ioduro-ion-selectivi este dată în articol pentru cazurile a două abordări la nivele diferite. Performanţa modelelor matematice este prezentată prin ajustarea funcţiilor teoretice la curbele înregistrate în diferite condiţii experimentale. Parametrii determinaţi în cursul ajustărilor (factor de selectivitate numărul de moli de iodură adsorbiţi sau desorbiţi, grosimea stratului limită hidrodinamic) prezintă o bună concordanţă cu valorile determinate prin alte metode respectiv cu cele cunoscute din literatură.

GRATZL, M., LINDNER, E. şi PUNGOR, E., Magy. Kém. Folyóirat, **91**, nr. 3, mart. 1985, p. 101—108.

A.W.

Electrozi cu bulă — noi electrozi în flux continuu pentru utilizări analitice, preparative şi spectroscopice. Electrozii cu bulă sînt electrozi cu mercur în flux continuu, al căror principiu de funcţionare este adaptat unor sisteme dinamice. Principiul de funcţionare constă în aceea că electrolitul curge pe jos într-un vas umplut cu mercur şi, sub formă de bule de lichid, urcă în mercur. Esenţial este ca contraelectrodul să fie astfel dispus ca suprafaţa interioară a bulelor de lichid să reprezinte, în cursul perioadei lor de creştere, suprafaţa de electrod activă. Electrozii cu bulă pot fi utilizaţi ca detectori electrochimici în HPLC, FIA şi alte sisteme dinamice. Electrozii cu bulă preparativi sînt indicaţi pentru electrosintezele organice şi anorganice şi pentru purificarea electrolitică a lichidelor. Oferă avantaje deosebite la electroliza amestecurilor lichide cu două faze (a emulsiilor). Electrozii cu bulă pot fi cuplaţi cu uşurinţă cu metode spectroscopice, pentru a analiza spectroscopic particulele formate electrochimic pe mercur.

SCHOLZ, F. şi HENRION, G., Z. Chem., **25**, nr. 4, apr. 1985, p. 121—125.

A.W.

Utilizarea metalelor în stare de dispersie avansată drept catalizatori activi pentru procese în fază lichidă. Utilizarea pulberilor metalice la un grad înalt de dispersie drept catalizatori pentru o serie de procese în fază lichidă, constituie una dintre cele mai moderne direcţii în domeniul catalizei. În vederea obţinerii unor pulberi metalice cu un grad de dispersie avansat, a fost elaborat procedeul de electrocondensare, care permite obţinerea unor particule metalice sferice, practic din orice metal, cu raza de 1—30 nm. Esenţa procedeului constă în condensarea vaporilor metalici suprasaturaţi, obţinuţi prin descărcări electrice de înaltă frecvenţă, la temperatura de 5 000°C, urmată de o răcire rapidă. Studiul activităţii catalitice a unor pulberi metalice disperse (Fe, Co, Pb, Zn, Mo, Cd, Cu) a arătat că ele au o activitate catalitică ridicată în procesele de hidroperoxidare a hidrocarburilor nesaturate (epoxidare), polimerizare a uleiurilor, diferite oxidări în fază lichidă.

ARTEMOV, A.V., LUNINA, M.A. şi HACIATURIAN, A.A., J. Pricl. Him., **58**, nr. 3, mart. 1985, p. 591—595.

G.G.

CHIMIE ANALITICĂ

Titrări termometrice în analitica metalelor neferoase. Titrarea termometrică poate fi utilizată în mod avantajos pentru analiza componenţilor unor sisteme eomplexe, la care titrarea potenţiometrică cu electrod de sticlă prezintă dificultăţi la indicarea punctului final, în urma faptului că electrodul de sticlă este deranjat în funcţionarea sa fie prin complexanţi agresivi, fie prin solvenţi neapoşi sau deoarece în titrare sînt incluse şi componente neseparabile. Cu ajutorul aparatului de titrare termometrică „Thermatic" (producător ALUTERV-FKI, Budapesta) uşor de manipulat, se pot efectua determinări rapide de analitică de proces în hidrometalurgie; aceasta se demonstrează pe baza unor metode analitice pentru determinarea Na_2O (caustic), Al_2O_3 şi sodă la procedeul Bayer, determinarea de HCl, H_2SO_3 şi Al_2O_3 în soluţii saline şi sulfurice de aluminiu şi de HF şi H_2SO_4 în soluţii de Nb/Ta. Aparatul determină prima derivată a curbei temperatură-timp şi prezintă posibilitatea verificării reproductibilităţii prin intermediul unei celule calorifere. Cu ajutorul aparatului se pot măsura entalpii de reacţie de peste 4 kJ/mol. Limita inferioară de determinare este de 0,01 mol/l, raportat la o entalpie de reacţie de 57 kJ/mol. La analiza sistemelor bicomponente, raportul entalpiilor de reacţie ale celor două reacţii trebuie să fie mai mare de 1,5. În domeniul 1—1000 g/l se realizează rezultate de analiză reproductibile (erori relative de 1—3%).

LORENZ, E. şi GEISSLER, M., Z. Chem., **25**, nr. 4, apr. 1985, p. 132—136.

A.W.

Metode de analiză ale acidului bromaminic tehnic. Se propun două metode titrimetrice noi pentru determinarea acidului bromaminic (acidul 1-amino-4-bromo-2-sulfonic al antrachinonei) tehnic, importantă materie primă în industria coloranţilor anilinici. Prima dintre metode se bazează pe diazotarea grupei aminice, fără hidroliza prealabilă a sulfogrupelor; cea de-a doua metodă constă în scindarea bromului în prezenţa de catalizator, urmată de titrarea ionilor brom cu argint. Ambele metode dau rezultate cu un grad mare de precizie.

CERKASSKI, A.A., LIANDE, I.V. şi ŞELEPNEVA, A.M., J. Analit. Him. **40**, nr. 3, mart. 1985, p. 539—451.

G.G.

CHIMIE ANORGANICĂ

Descompunerea termică a trisulfurii de molibden. S-a cercetat procesul de descompunere termică a trisulfurii de molibden şi s-au determinat prin metoda termogravimetrică produsele rezultate din proces. S-a stabilit că următoarele reacţii au loc în intervale termice (în K): $MoS_{3+x} \dashrightarrow MoS_2$ la 470—580; $MoS_2 \rightarrow M_6O_2$ la 580—615; $MoS_2 \rightarrow MoO_3$ la 645—700; $MoO_3(s) \dashrightarrow MoO_3(g)$ la 900—1225°C. S-a demonstrat că transformarea MoS_3 în MoO_3 are loc nu numai cu formarea intermediară de disulfură de molibden, ci şi de dioxid de molibden.

NIRŞA, B.M., SAVELIEVA, L.V. şi REHARSKI, V.I., Izv. Akad. Nauk S.S.S.R., Neorg. Materiali, **21**, nr. 3, mart, 1985, p. 375—377.

G.G.

Dependenţa proprietăţilor de liant ale materialelor din sistemul E_xO_y—V_2O_5—H_2O de caracteristicile energetice ale oxizilor constituenţi. Materialele liante pe baza sistemelor de tipul E_xO_y—V_2O_5—H_2O (în care E_xO_y sînt oxizi cu proprietăţi amfotere sau bazice) cuprind un număr mare de compuşi cu un domeniu larg de utilizare. Au fost cercetate proprietăţile unei serii de materiale liante obţinute la presiune atmosferică şi în autoclave, E_xO_y fiind oxizii metalici din toate grupele sistemului periodic. Pe baza datelor experimentale obţinute au fost puse în evidenţă anumite legităţi, care exprimă dependenţa dintre proprietăţile de liant ale materialelor sintetizate şi caracteristicile energetice ale oxizilor componenţi ai sistemelor.

CEMODANOV, D.I., PETROVA, G.I. şi MASLIKOVA, M.A., Izv. Vîsşih Ucebn. Zavadenie, Him i him. Tehnol., **28**, nr. 4, apr. 1985, p. 79—81.

G.G.

Prepararea, proprietăţile şi aplicaţiile analitice ale wolframoselenatului de staniu (IV) cristalin. S-a observat că sărurile duble manifestă proprietăţi de schimb

ionic superioare sărurilor simple. Pe de altă parte, schimbătorii de ioni anorganici cristalini sînt în multe privinţe superiori celor amorfi. Autorii au studiat un nou schimbător de ioni anorganic, cristalin, anume wolframoselenatul de staniu (IV). La sinteză, s-a urmărit influenţa raportului de amestecare a reactanţilor şi a *p*H-ului amestecurilor asupra proprietăţilor produsului final. Asupra unor probe de material au fost efectuate teste de capacitate de schimb ionic, stabilitate chimică şi termică, compoziţie chimică, titrări de *p*H, analize IR şi cu raze X. Pe baza rezultatelor obţinute se propune o formulă pentru noul compus, anume $[(SnO_2)_7HSeO_3(HWO_4)_{18}]45 \cdot H_2O$, după care molecula conţine 19 atomi de hidrogen înlocuibili. Pe baza selectivităţii diferite a ionilor de metale în diverse concentraţii de acid percloric au fost efectuate o serie de separări cantitative folosind coloane de wolframoselenat de staniu (IV).

NABI, S.A. şi SIDDIQI, Z.M., Bull. Chem. Soc. Jpn., 58, nr. 2, febr. 1985, p. 724—730.

E.B.

Obţinerea hidroxidului de zirconiu din sulfatul bazic de zirconiu. S-a cercetat repartiţia ionului sulfat în reacţia de obţinere a hidroxidului de zirconiu prin tratarea cu amoniac a soluţiilor de sulfat de zirconiu. S-au prelucrat soluţii iniţiale de sulfat de zirconiu cu un conţinnt de 50—200 g/l ZrO_2, care s-au tratat cu amoniac într-uu raport $NH_3/Zr(SO_4)_2$ de 0—4. S-a stabilit că compoziţia complecşilor hidrataţi ai zirconiului este condiţionată de concentraţiile de echilibru ale ionilor de hidroxid şi ale anionilor sulfat din soluţie. În vederea obţinerii unui hidroxid de zirconiu pur, este necesară o bună spălare a precipitatului cu soluţii alcaline.

BARÎŞNIKOV, N.V., DEREVEANKO, A.S., NEHAMKIN, L.G. şi ILINA T.A., Tvet. Metalli, nr. 3, mart. 1985, p. 64—65.

G.G.

Studiu experimental cu privire la recuperarea de Cr (III) şi Cr (IV) din soluţii apoase cu ajutorul unor membrane lichide pe suport. A fost studiată recuperarea ionului de crom, fie în forma hexavalentă, fie în forma trivalentă, din soluţii apoase, folosindu-se un nou tip de membrană polimerică microporoasă şi un nou sistem purtător („carrier")-solvent. Studiul experimental efectuat cuprindea două faze: extracţia lichid—lichid şi pătrunderea prin membrană. Extracţia lichid—lichid a fost testată pentru caracterizarea proprietăţilor la echilibru ale agenţilor complexanţi utilizaţi. Extragerea Cr (VI), ca anion CrO_4^{2-}, a fost efectuată folosind drept extractant („carrier"-ul cu care a fost impregnat suportul polimeric microporos) Aliquat 336 (produs de General Mills Chemicals) dizolvat în petrol lampant, iar extragerea Cr (III) a fost realizată folosind o soluţie de 25% acid dinonilnaftalensulfonic în hexan. Membrana microporoasă folosită ca suport pentru agentul complexant organic a fost din polipropenă de tip Accurel (produsă de Enka AG). La extragerea Cr (VI), forţa motoare s-a dovedit a fi diferenţa de concentraţie a ionilor OH^- sau Cl^-, pe cînd la Cr (III), forţa motoare este diferenţa de concentraţie a ionilor H^+.

LOIACONO, O., DRIOLI, E. şi MOLINARI, R., Chim. Ind. (Milano), 67, nr. 4, apr. 1985, p. 181—186.

E.B

Sinteza complexului DMSO-$SbCl_5$ (1:1) şi acţiunea lui oxidantă faţă de alcooli. Dintr-un amestec echimolecular de DMSO şi $SbCl_5$ în tetraclorură de carbon a fost obţinut complexul DMSO-$SnCl_5$ (1:1) sub forma unui precipitat cristalin, alb, cu punct de topire net. Randamentul este cantitativ (98,7%). Determinarea structurii prin cristalografie cu raze X a arătat că atomul central din complex (Sb) are o coordinaţie octaedrică distorsată cu cinci atomi de clor şi un atom de oxigen de la DMSO. Folosind complexul ca agent oxidant, au fost obţinute butiraldehide, benzaldehide şi benzili prin oxidarea alcoolilor butirici, alcoolilor benzilici *para*-substituiţi şi benzoinelor. La oxidarea benzoinelor, rolul de oxidant îl au atomul de oxigen şi doi din cei cinci atomi de clor din complex.

YAMAMOTO, J., ITO, S., TSUBOI, T., TSUBOI, T. şi TSUKIHARA, K., Bull. Chem. Soc. Jpn., 58, nr. 2, febr. 1985, p. 470—472.

E.B.

Complecşii de cobalt (II) şi cupru (II) ai tiocarbohidrazonelor şi complecşii bimetalici de cupru (II) ai tiocarbohidrazonelor de nichel (II). Autorii au preparat complecşii de cobalt (II) şi cupru (II) ai tiocarbohidrazonelor în mediu alcoolic şi i-au caracterizat prin analiză elementară şi determinare de masa moleculară. Aceşti complecşi au stoichiometrie 1:1 de tip ML. Datele magnetice şi spectrele electronice sugerează o configuraţie pătrat-plană a lor. Spectrele în IR sugerează coordinarea prin grupe C=N şi reacţie prin grupe *o*-hidroxi ale liganzilor. Astfel se poate considera că, liganzii au o comportare tetradentată în aceşti complecşi. Complecşii de nichel (II)-tiocarbohidrazonă reacţionează cu clorura de Cu (II) în mediu de alcool dînd complecşii de tip $NiL \cdot CuCl_2$. Momentele magnetice concordă bine cu momentul spinului. Spectrele electronice prezintă o bandă largă cu intensitatea medie de aproximativ 17 860 cm^{-1}, arătînd că cuprul (II) are o configuraţie pătrat-plană în aceşti complecşi. Reacţia clorurii de cupru (II) nu are influenţă asupra configuraţiei pătrat-plane a tiocarbohidrazonelor de nichel (II). Datele spectrale de IR dovedesc că grupele fenoxi implicate în formarea de legătură cu nichel (II) alcătuiesc legături prin punte cu cuprul (II). Astfel, în aceşti complecşi bimetalici, atît nichelul (II), cît şi cuprul (II) au configuraţie pătrat-plană. Complecşii şi liganzii au fost testaţi în privinţa activităţii lor biologice.

PATIL, S.A. şi KULKARNI, V.H., Acta Chim. Hung., 118, nr. 1, ian. 1985, p. 3—10.

W.A.

Formarea complecşilor ionilor de magneziu(II), calciu(II), stronţiu(II) şi bariu(II) cu 1, 2 dihidroxi-4-nitrobenzen în soluţii apoase. Lucrarea prezintă un studiu asupra formării complecşilor binari ai ionilor de magneziu(II), calciu(II), stronţiu(II) şi bariu(II) cu 1,2-dihidroxi-4-nitrobenzen (4-nitro-catecol, H_2L) prin potenţionetrie la 25°C. Titrările au fost efectuate la o tărie ionică totală de 0,1, ajustată cu KCl. S-au variat concentraţiile ligandului şi ale metalului şi, de asemenea, raportul lor. Ionii metalici studiaţi formează două tipuri de complecşi cu 1,2-dihidroxi-4-nitrobenzen, ML şi ML_2, în domeniul de *p*H în care s-au efectuat titrările. S-a constatat că stabilitatea complecşilor descreşte în ordinea: magneziu(II) > calciu(II) > stronţiu(II) > bariu(II), adică invers proporţional cu dimensiunea ionilor metalici. Constantele de stabilitate au fost obţinute din date experimentale cu programe SCOGS şi MINIQUAD.

HÄKKNEN, P., Finn. Chem. Lett., nr. 1, 1985, p. 17—20.

T.S.

Complecşi de hidridoolefine ai iridiului. S-a sintetizat o familie de complecşi $IrH(CO)(Ph_2P)_2(ol)$, unde ol este o etilenă monosubstituită. În atmosferă inertă, complexul cu acrilonitrilul se descompune formînd C_2H_5CN, jumătate din hidrogenul necesar pentru reducerea ligandului fiind se pare, furnizat de ligandul fosfină. Prima etapă a hidrogenării constă într-o inserare a ligandului nesaturat în legătura Ir—H. Produsul alchilat este instabil, dar el poate fi trapat cu O_2 pentru a da un complex de alchil dioxigenat, sau cu acrilonitril în exces pentru a da complexul α-cianoetilacrilonitril. Cu alţi liganzi, ca CO şi fosfine, înlocuirea ligandului olefinic are loc mai rapid decît inserţia. Dacă ol este stirenul, complexul este foarte instabil în ceea ce priveşte disocierea stirenului şi foarte puţin se observă inserarea. În atmosferă de O_2, complexul cu stirenul conduce la primul complex hidridodioxigenat cunoscut, $IrH(CO)(PPh_3)_2(O_2)$. Complexul cu acrilatul de metil prezintă un comportament care este intermediar între cel al stirenului şi cel al analogilor acrilonitrilului.

DROUIN, M. şi HARROD, J.F., Can. J. Chem., 63, nr. 2, febr. 1985, p. 353—360.

T.S.

Studii privind formarea de complecşi de către 1-(2-piridilazo)-2-naftol (PAN) cu Y(III), Er(III) şi Yb(III) în soluţii de alcool—apă. S-a studiat prin metoda spectrofotometrică formarea de complecşi cu PAN în sistemele: Ln(III)-PAN-alcool-apă (unde: Ln(III) = Er, Yb şi alcool = etanol, *n*-propanol, izopropanol, sau Ln(III) = Y şi alcool = metanol, etanol, *n*-propanol, izopropanol). Au

fost calculate constantele de echilibru pentru reacţia: $Ln^{3+} + HL \rightleftarrows LnL^{2+} + H^+$ (HL = PAN) şi constantele de stabilitate ale complecşilor. Au fost determinate, de asemenea, constantele de disociere ale PAN. S-a studiat influenţa compoziţiei solventului asupra stabilităţii complecşilor.

CZAKIS-SULIKOWSKA, D.M. şi MALINOWSKA, A., Acta Chim. Hung., **118**, nr. 2, febr. 1985, p. 121—129.

A.W.

Studii cu privire la complecşi de Np(V) cu liganzi anorganici, cu ajutorul extracţiei cu solvent cu tenoiltrifluoracetonă şi 1,10-fenantrolină. 1. Carbonato-complecşi. Recente studii ale autorilor, asupra extracţiei cu solvent cu tenoiltrifluoracetona (TTA) şi 1,10-fenantrolina (phen) au arătat că neptuniul(V) poate forma complecşi stabili cu mulţi liganzi organici (acizi hidroxi-carboxilici, dicarboxilici, amino-carboxilici şi unii reactivi chelatizanţi mult folosiţi), ceea ce a condus la studiul formării de complecşi ai Np(V) cu unii anioni anorganici, folosind aceeaşi tehnică de extracţie cu solvent. În prezentul articol este studiată formarea complexului de Np(V) în mediu de carbonat, folosind metoda extracţiei cu solvent cu TTA şi phen. Pe baza constantelor de formare a carbonato-complecşilor de Np(V), anume a complecşilor de Np(V) cu CO_3^{2-} (în condiţiile de lucru nu au fost identificaţi complecşi cu ioni HCO_3^-), este discutată distribuţia speciilor chimice ale neptuniului, în diferite condiţii.

INOUE, Y. şi TOCHIYAMA, O., Bull. Chem. Soc. Jpn., **58**, nr. 2, febr. 1985, p. 588—591.

E.B.

SUBSTANŢE PURE. SEMICONDUCTORI

Studiul corelaţiilor dintre parametrii de preparare, caracteristicile electrice şi fizico-chimice ale siliciului. S-au studiat corelaţiile prin regresie liniară şi de gradul doi între măsurătorile de conductivitate electrică, energie de activare, concentraţia diferitelor elemente (hidrogen, carbon, oxigen, argon şi eventual un dopant: indiu, taliu sau antimoniu), grosimea şi parametrii de preparare, temperatura de depunere, raportul între debitele masice ale diferitelor gaze care intervin în plasmă, durata depunerii. S-a arătat că viteza depunerii este singurul parametru de preparare care joacă un rol important în compoziţia filmelor. Introducerea unui metal dopant în material modifică nu numai caracteristicile optico-electrice ci şi conţinutul în hidrogen. Prezenţa unui dopant în materialul amorf conduce la o restructurare a dezordinii care schimbă mai mult decît densitatea de stare în banda interzisă.

RANCHOUX, B. şi CURRIE, J.F., Can. J. Phys., **63**, nr. 1, ian. 1985, p. 54—58.

T.S.

Creşterea şi cercetarea proprietăţilor cristalelor $6Bi_2O_3 . ZnO$. Compuşii pe bază de trioxid de bismut, cu structură de silenit, se utilizează în electronică cuantică şi în optică. A fost elaborată o nouă metodă de obţinere a compusului $6Bi_2O_3 . ZnO$, bazată pe reacţia oxizilor constituenţi în raport stoichiometric, la temperatura de 740°C, timp de 96 ore. S-au obţinut compuşi cu compoziţia cuprinsă între 6,5 $Bi_2O_3 . ZnO$ şi 7,5 $Bi_2O_3 . ZnO$. Zincaţii de bismut obţinuţi au parametrii reţelei cristaline de 10,187 A, greutatea specifică de 9,19 g/cm³, conductibilitatea electrică la 293 K — de 10^{-13} $ohm^{-1} . cm^{-1}$, lărgimea zonei interzise 2,9—3,0 eV.

MECEV, V.V., ANDREEV, A.A., MELEH, B.T. ş.a., J. Pricl. Him., **58**, nr. 3, mart. 1985, p. 478—481.

G.G.

Alierea aliajelor solide din sistemul Pb_{1-x} Sn_x Te în stare de epitaxie lichidă. Prezintă un deosebit interes alierea aliajelor de tipul A^{IV} B^{VI} cu elemente din grupa a III-a a sistemului periodic, în special cu galiu. S-a cercetat alierea cu Ga a peliculelor din sistemul Pb_{1-x} Sn_x Te (x = 0—0,45), conţinutul de Ga introdus în sistem fiind de maximum 7% atomice. Alierea s-a efectuat în atmosferă de hidrogen, la 823—773 K, în stare lichidă, cu depunerea aliajelor obţinute pe KCl, sub formă de pelicule epitaxiale, cu grosimea de 10—30 microni. Aceste pelicule au proprietăţi de donor sau acceptor, în funcţie de dozajul elementului de aliere, galiu.

VALAŢKA, K., LIDEIKIS, T., SIMKENE, I. ş.a., Izv. Akad. Nauk S.S.S.R., Neorg. Materiali, **21**, nr. 3, mart. 1985, p. 402—405.

G.G.

CHIMIE ORGANICĂ

Sinteza 1,3-oxazin-4-onelor cu schelet de norbornen şi studiul cinetic al descompunerii retrodiene a lor. Autorii au preparat 5a-d-2-aril-*cis*-exo-1,3-oxazin-4-onele din *cis*-exo-aminoacidul cu schelet de norbornen-3. Similar 1a-d-dieno-izomerilor preparaţi anterior de autori, aceşti compuşi suferă în condiţii blînde o descompunere retrodienă, din ei formîndu-se, cu un randament de 50—60%, 2-aril-6H-1,3-oxazin-6-one (2a-d). Raportul dintre viteza de descompunere a diendo şi diexo-1,3-oxazin-4-onelor determinată în soluţie de toluen este de aproximativ 2.

STÁJER, G., MÓD, L., SZABÓ, A.E., FÜLÖP, F., BERNÁTH, G. şi SOHÁR, P., Magy. Kém. Folyóirat, **91**, nr. 3, mart. 1985, p. 97—101.

A.W.

Disproporţionarea ciclohexadienelor catalizată de nichel metalic. Autorii au stabilit că nichelul metalic (în stare coloidală), preparat din halogenuri de nichel anhidre şi pulbere de zinc este activ pentru disproporţionarea ciclohexadienelor. În comparaţie cu alţi catalizatori metalici, avantajele catalizatorului de nichel metalic sînt izomerizarea şi dehidrogenarea neglijabile şi accesibilitatea reactanţilor. În articol se discută disproporţionarea 1,3- şi 1,4-ciclohexadienelor la benzen şi ciclohexenă, în prezenţa unor cantităţi catalitice de nichel metalic preparat din halogenuri de nichel şi pulbere de zinc, în N,N-dimetilformamidă, sub azot. Se prezintă mecanismul probabil al disproporţionării.

SAKAI, M., KIMURA, T., NAKAORA, T., SAKAKIBARA, Y şi UCHINO, N., Bull. Chem. Soc. Jpn., **58**, nr. 2, febr. 1985, p. 505—507.

E.B.

Sinteza şi activitatea antimicrobiană a unor derivaţi de benzofuran. Reacţia 2,3-difenil-5-metilbenzofuranului (1a) cu anhidridă succinică şi clorură de aluminiu în nitrobenzen în condiţii Friedel-Crafts conduce la formarea acidului β-(2,3-difenil-5-metil-benzofuranoil) propionic (1b). Acesta, prin reacţie cu hidrazina conduce la tetrahidropiridazinon (2) şi, prin reacţie cu clorhidratul de hidroxilamină, la 4,5-dihidro-1,2-oxazin-6H-onă (6). Acidul 1b reacţionează cu hidratul de hidrazină în etanol la fierbere rezultînd compusul 2a adică 6-(2',3'-difenil-5'-metil-6'-benzofuranil)-2,3,4,5-tetrahidropiridazină-3-onă. Din 1b cu fenilhidrazina rezultă derivatul N-fenilpiridazinonă (2b). Piridazinona (2a) reacţionează în continuare, pe rînd, cu sulfaţi dialchilici, cloracetat de etil, reactivi Grignard, amine în prezenţa formaldehidei (reacţie Mannich), *o*-aminofenol şi tiouree, dînd o serie de compuşi 2c, 2e, 2f. Rezultatele testărilor activităţilor compuşilor obţinuţi arată că microorganismele studiate nu sînt sensibile la acţiunea lui 1a şi nici foarte sensibile la acţiunea acidului 1b. De asemenea, se constată că acidul are o mai bună activitate decît esterul. Condensarea tioureei cu acid măreşte activitatea mai mult decît acidul. Piridazinonele 2a-c, e, f prezintă o activitate mai redusă care scade şi mai mult prin substituţia cu N-fenil. Piridazinele 5a, b blochează activitatea împotriva microorganismelor testate. Toţi compuşii testaţi sînt inactivi faţă de ciuperci, cu excepţia unui compus obţinut prin reacţia acidului 1b cu *o*-aminofenol şi tiouree.

HISHMAT, O. ş.a., Arzneim.-Forsch. Drug. Res., **35**, nr. 5, mai 1985, p. 784—786.

M.M.

Prepararea şi proprietăţile Riodipinei, un eficace agent antihipertensiv. În vederea obţinerii unor agenţi cardiovasculari stabili la lumină, netoxici şi fără efecte secundare, au fost sintetizaţi o serie de 4-aril-1,4-dihidropiridine care conţin diferite părţi fluorurate în radicalul aril. Dintre acestea 2,6-dimetil-3,5-dimetoxicarbonil-4-(*o*-difluormetoxifenil)-1,4-dihidropiridina (Riodipină, PP-1466)

întruneşte aceste condiţii fiind şi un agent antihipertensiv foarte eficient. Ea se prepară prin condensarea esterului metilic al acidului acetoacetic, o-difluormetoxibenzaldehidei şi amoniacului în alcooli. În procesul de reacţie poate apare ca produs secundar 3-carbamoil- şi 3,5-dicarbamoil-1,4-dihidropiridină. Cromatografia în strat subţire arată că se formează şi o substanţă mai polară decît PP-1466, identificată ca 2,6-dimetil-3-metoxicarbonil-5-carbamoil-4-(0-difluormetoxifenil)-1,4-dihidropiridină. Conform datelor de cromatografie în fază lichidă de înaltă performanţă, cînd reacţia are loc în etanol se formează, în afară de amidă, şi un ester rezultat prin reesterificarea grupei ester din esterul metilic al acidului acetoacetic. Prezenţa acestui compus în PP-1466 se confirmă şi prin analiză spectrală de masă. Avînd aceeaşi polaritate ca şi PP-1466, acest produs nu se poate separa prin cromatografie în strat subţire. Pentru a împiedica formarea sa, este suficient să se utilizeze un solvent, de exemplu metanol. Reducerea formării de amidă poate avea loc cînd se utilizează diferiţi solvenţi (acetonitril, dioxan, alcool propilic şi alcool izopropilic); cînd nu se folosesc solvenţi, amoniacul se adaugă în porţiuni şi cînd se utilizează în locul acestuia un ester metilic al acidului β-aminocrotonic.

KASTRON, V.V., DUBUR, G.J., SHATZ, V.D. şi YAGUPOLSKY, L.M. Arzneim.-Forsch. Drug. Res., 35, nr. 4, apr. 1985, p. 668—672.

M.M.

INGINERIE CHIMICĂ

Calculul intensităţii circulaţiei şi a valorii schimbului termic în uscătoare cu un strat de purtător inert în suspensie. Instalaţiile pentru uscarea soluţiilor şi suspensiilor cu un strat de material inert în suspensie se caracterizează prin indicatori tehnico-economici deosebit de ridicaţi. A fost elaborat modelul matematic al unui astfel de uscător şi au fost deduse ecuaţiile care descriu circulaţia materialelor şi transferul termic în agregat. Datele teoretice au fost verificate experimental. Modelul elaborat permite proiectarea utilajelor de tipul descris.

SULCISIN, V.A., RAŞKOVSKAIA, N.B. şi DOMRACEVA, L.G., J. Prikl. Him., 58, nr. 3, mart. 1985, p. 562—567.

G.G.

Rezultate experimentale cu privire la comportarea la străbatere a unor reactoare cu pat fix, pe exemplul sintezei acetatului de vinil. În continuarea cercetărilor experimentale cu privire la instabilităţile termice la sinteza acetatului de vinil din acetilenă şi acid acetic, pe catalizatori de acetat de zinc/cărbune activ, în reactoare cu pat fix, s-a constatat că la variaţia corespunzătoare a proprietăţilor sistemului catalitic şi a situaţiilor de transfer radial de căldură rezultă trei instabilităţi termice care se desfăşoară diferenţiat. Apariţia acestor instabilităţi este legată de o inversare a desfăşurării reacţiei, de o modificare a componentului activ din catalizator, cît şi de modificări jîn situaţiile de transfer de masă şi de căldură în particulele de catalizator. Din cercetările experimentale se trag concluzii cu privire la modelarea reactorului.

MÜLLER, B., ULRICH, D. şi ADLER, R., Chem. Tech. (Leipzig), 37, nr. 5, mai 1985, p. 194—196.

E.B.

Dimensionarea condensatoarelor-răcitoare pentru condensarea parţială a vaporilor din fluxuri formate din amestecuri gaz/vapori. Condensarea unui component sau a mai multor componente din fluxuri formate din amestecuri gaz/vapori este o etapă curentă în procese din ingineria chimică. Din cauza prezenţei unor componente necondensabile — gaze inerte — se vorbeşte de o condensare parţială, cînd, din cauza echilibrului de faze, sînt micşorate concomitent conţinutul de vapori şi temperatura amestecului gaz/vapori. Datorită acestei duble funcţiuni, aparatele se numesc „condensatoare-răcitoare". De regulă sînt aparate cu fascicul de tuburi de construcţie verticală sau orizontală. Articolul dă o privire de ansamblu asupra stadiului cercetării din domeniul condensării parţiale şi dimensionării aparatelor folosite. Pentru presiuni atmosferice sau nu prea ridicate, precum şi pentru forţe nu prea mari de forfecare asupra peliculei de condensat este valabilă teoria filmului, ţinîndu-se seamă şi de corecţia Ştefan pentru difuziunea unilaterală. Forţe mari de forfecare conduc la o antrenare de picături. Teoria filmului nu mai este, însă, valabilă în apropierea antrenării şi la presiuni mai mari. Din lipsă de corelaţii stabilite sigur, pe cale teoretică sau experimentală, pentru dimensionarea aparatelor se recurge la coeficienţi de transfer de căldură, medii, obţinute empiric.

RENNHACK, R. şi NUMREH, R., Chem.-Ing.-Tech., 57, nr. 4, apr. 1985, p. 278—289.

E.B.

Tipuri de cristalizoare. Astăzi există o largă paletă de tipuri de cristalizoare. Alegerea unui cristalizor din multitudinea de tipuri se face de aceea după anumite criterii: repartiţia după mărime a cristalelor, proprietăţile fizice şi caracteristicile soluţiei de alimentare şi ale cristalizatului, precum şi procedeul de cristalizare ales. În principiu există cristalizoare discontinue şi continue. La modul de lucru continuu se realizează: o mărire a randamentului spaţiu—timp; o micşorare a cheltuielilor de întreţinere; o calitate constantă a produsului. Se deosebesc mai multe tipuri fundamentale de cristalizoare continue, care sînt discutate în articol.

WÖHLK, W. şi HOFMANN, G., Chem.-Ing.-Tech., 57, nr. 4, apr. 1985 p. 318—327.

E.B.

Solicitarea mecanică a talerelor de transfer de masă în coloane cu vid. Sînt prezentate cercetările cu privire la cazurile de stricăciuni ivite la funcţionarea unei coloane cu vid prevăzută cu talere—valve şi folosită la distilarea atmosferică a unor reziduuri de ţiţei. Cercetările efectuate au condus la realizarea unui dispozitiv pentru egalizarea presiunii montat între zona de alimentare şi partea inferioară a coloanei. Sînt discutate principiile acestui dispozitiv, proiectarea lui, construcţia şi experienţele dobîndite la funcţionarea în practică (VEB Hydierwerk Zeitz, D.D.R.).

KIRMES, D., Chem. Tech. (Leipzig), 37, nr. 5, mai 1985, p. 189—194.

E.B.

Estimarea numărului de talere la viteză de reflux mică. În programele care efectuează calculul simplificat al distilării amestecurilor multicomponente, corelaţia Gilliland continuă să fie utilizată deşi duce la erori pînă la 60%, în comparaţie cu calculele riguroase taler cu taler. Diferenţele medii absolute sînt de 30% pentru corelaţia Gilliland faţă de 4% la metoda Erbar-Maddox. Sînt prezentate rezultatele obţinute la calculul numărului de talere pentru diferite raporturi de reflux cu ajutorul ecuaţiei Eduljee pentru corelaţia Gilliland iar pentru metoda Erbar-Maddox pe cale grafică şi cu ecuaţii propuse de autori. Se arată că în condiţiile raporturilor de reflux mici, frecvent utilizate actual, metoda Gilliland conduce la un număr mai mic de talere decît cel necesar.

BARNA, A.B. şi GINN, R.F., Hydroc. Process., 64, nr. 5, mai 1985, p. 115—116.

T.S.

Metode pentru controlul coloanelor de distilare. Sînt discutate şi comparate cinci metode de calcul pentru controlul avansat al coloanelor de distilare în ceea ce priveşte acurateţea determinării refluxului intern pentru diverse condiţii de operare. Sînt definite criteriile practice de proiectare ilustrate prin compararea a două scheme de control al refluxului în coloana de distilare. Calculul modelului coloanei se va începe cu cea mai simplă metodă şi numai dacă va fi necesar va continua cu o altă metodă mai complexă, în ordinea: metoda factorului de separare Shinskey, metoda amestecului binar Fenske-Gilliland, metoda de proiectare Gilliland simplificată (folosind ecuaţia Underwood), metoda Erbar-Maddox. Dacă nici una din aceste metode nu este suficient de bună, se va face calculul din taler în taler şi calculul aproximărilor succesive. Aceste tehnici necesită un număr minim de presupuneri simplificatoare şi mai riguroase deoarece includ bilanţul material şi cel energetic pentru fiecare treaptă de separare a coloanei.

HASKINS, D.E., TOLFO, F., şi CHAUVIN, L., Hydroc. Process., 64, nr. 5, mai 1985, p. 93—96.

T.S

Optimizarea morilor cu bile şi problemele transpunerii la scară mărită. S-au studiat problemele teoretice şi practice legate de transpunerea la scară industrială a datelor de laborator, obţinute în procesul de măcinare a solidelor în mori cu bile. Aspectele teoretice au fost rezolvate pe baza teoriei similitudinii. Pe baza datelor obţinute în laborator, au fost deduse criteriile pentru proiectarea unor utilaje industriale, precum şi cele necesare pentru optimizarea unor agregate industriale existente.

WEGLARCZYK, J., Rudy Metale Niezelazne, **30**, nr. 2, febr. 1985, p. 57—59.

G.G.

INDUSTRIA ANORGANICĂ

Tendinţe în producerea de hidrogen. La nivel mondial, hidrogenul se obţine azi în proporţii de aproximativ 77% din materii prime petrochimice, 18% din cărbune, 4% din apă şi 1% din alte materii prime. Eforturile sînt îndreptate spre modificarea acestei ordini în sensul de a asigura întîietatea, ca materie primă, apei, urmată de cărbune şi, abia în ultimul rînd, surselor petrochimice. În articol sînt prezentate principalele procedee de producere a hidrogenului tratate pe două categorii: a) procedee industriale şi b) direcţii de dezvoltare. Acestea sînt: 1. Procedee petrochimice; a) reformarea catalitică de aburi; oxidarea parţială şi cracarea în arc electric; b) perfecţionarea tehnico-economică a procedeelor de la a). 2. Gazificarea cărbunelui; a) cu abur sau cu oxigen; b) perfecţionarea tehnico-economică a procedeelor de la a). 3. Electroliza alcalină a apei; a) electrolizoare bipolare, de tip filtru-presă. b) optimizarea împărţirii energiei necesare electrolizei în funcţiunea termică şi electrică şi reducerea la minimum a pierderilor. Sînt schiţate următoarele exemple de procedee de perspectivă: Procedeul care utilizează anozi, respectiv catozi din plăci de nichel perforate dotate cu electrocatalizatori pe bază de sulfură de nichel, respectiv spinel de cobalt, electrozii fiind presaţi pe o membrană schimbătoare de ioni pe bază de acid poliantimonic; procedeul cu electrozi poroşi pe bază de nichel Raney, avînd o suprafaţă internă mare, catalitic activă, utilizează o diafragmă de oxid de nichel; electrolizorul unipolar cu electrozi din oţel de fuziune activat cu un strat de nichel; electroliza vaporilor de apă cu un electrolit solid din dioxid de zirconiu dotat cu oxid de ytriux, electrolitul avînd forma unui cilindru gol, cu un anod dintr-un strat poros de oxizi de lantan şi un catod dintr-un strat poros din nichel. În ultima parte a articolului se face o comparaţie a preţului de cost al hidrogenului obţinut după diferite procedee, din care reiese că, în ţările cu energia electrică ieftină, electroliza apei prezintă încă de pe acum interes.

KASKE, G., Chem. Ind., **108** (XXXVII), nr. 5, mai 1985, p. 314—318.

A.W.

Procesul Exxon de gazificare a cărbunilor. Obţinerea gazului natural sintetic (SNG) prin procedeul Exxon utilizează următoarele trei trăsături caracteristice ale catalizatorului: viteza gazificării cu vapori de apă este accelerată, permiţînd reducerea temperaturii de gazificare, la gazificarea cărbunilor cocsificabili. tendinţa de umflare şi aglomerare este redusă iar metanarea în fază gazoasă este promotată. Catalizatorii utilizaţi sînt săruri bazice sau slab acide de potasiu care catalizează reacţia vaporilor de apă cu cărbunele şi totodată promotează reacţia de metanare. Formare azgurei este eliminată deoarece procesul nu necesită injectarea oxigenului ca în procesele convenţionale de gazificare a cărbunelui.

SUNAVALA, P.D. şi CHIKARAMANE, V.B., J. Sci. Ind. Res., **43**, nr. 5• mai 1985, p. 269—275.

T.S.

Producerea azotatului de amoniu cu bilanţ energetic excedentar. În procesele convenţionale de obţinere a azotatului de amoniu, reacţia de neutralizare are loc la temperatura de 180°C şi o presiune de aproximativ 4 bar, rezultînd o soluţie cu o concentraţie de circa 84% şi generîndu-se abur de 4 bar. Soluţia este concentrată la 95 96% într-un evaporator la presiune joasă încălzit cu aburul de proces. În procedeul Carnit, nivelul temperaturii la reacţia de neutralizare este ales astfel încît să satisfacă necesităţile procesului şi pentru concentrarea finală a produsului la 99,8%. În cazul producerii unei soluţii de azotat de amoniu 96%, procesul furnizează suplimentar aproape 0,2 t/t abur de 5 bar. Se apreciază că punerea superioară în valoare a efectului termic al procesului se realizează fără creşterea investiţiei.

MONIOTTE, R., POUILLIART, R. şi VAN HECKE, F., Hydroc. Process. **64**, nr. 5, mai 1985, p. 109—113.

T.S.

Influenţa sulfaţilor de magneziu şi sodiu şi a acidului sulfuric asupra gradului de extracţie a H_3BO_3 cu alcooli n-alifatici. În tehnologia valorificării minereurilor de bor, se pune problema extragerii cantităţilor reziduale de bor din apele reziduale şi din diferite soluţii intermediare sărace. S-a stabilit că în soluţii apoase care conţin sulfaţi de magneziu şi de sodiu în cantităţi de circa 2 mol/l şi, de asemenea circa 0,04 mol/l H_2SO_4, extracţia acidului boric se măreşte proporţional cu scăderea numărului de atomi carbon în molecula alcoolului aromatic. Prezenţa în soluţii a ionilor de Mg are un efect favorabil asupra procesului de extracţie a H_3BO_3 şi din acest motiv se propune ca în procesul de prelucrare a soluţiilor industriale cu conţinut mic de bor, extracţia borului să se efectueze înaintea precipitării magneziului.

SUŢOV, A.A., SVEDOVA, L.V. şi TIURINA, N.A., Izv. Vissih Ucebn Zavadenie, Him. Him. Technol., **28**, nr. 4, apr. 1985, p. 58—61.

G.G.

Direcţiile principale de creare a unor producţii cu o cantitate redusă de deşeuri şi total lipsite de deşeuri în industria aluminiului, Principala direcţie de creare a unor procese tehnologice lipsite de deşeuri, în particular de deşeuri solide, constă în utilizarea nămolului roşu, rezultat din industria aluminei, în siderurgie şi în industria materialelor de construcţii. Importanţa valorificării nămolului roşu este justificată prin faptul că acesta constituie în U.R.S.S. 80% din totalitatea deşeurilor solide produse de industria chimică. Se prezintă utilizările actuale ale nămolului roşu, care însă rezolvă numai într-o mică măsură problema acestui deşeu. Se discută de asemenea problemele legate de neutralizarea apelor reziduale şi de diminuarea poluării atmosferice în uzinele de alumină şi de aluminiu.

ZAIŢEV, M.I., ŞMORGUNENKO, N.S. şi PANASKO, G.A., Tvet. Met nr. 3, mart. 1985, p. 54—56.

G.G.

Mecanismul procesului de aglomerare a fosfogipsului în decursul prelucrării acestuia prin tratament termic. În decursul procesului de valorificare a fosfogipsului prin tratament termic, cu obţinere de sulf, acid sulfuric, oxid de calciu sau ciment, principala dificultate tehnică care complică aplicarea procedeului se datoreşte tendinţei de aglomerare a fosfogipsului şi formării de lipituri în cuptoare. Cercetarea experimentală a procesului de aglomerare a arătat că aglomerarea fosfogipsului prin încălzire, independent de compoziţia atmosferei de lucru, începe la temperaturi de 600—650°C şi este legată de procesul de recristalizare a cristalelor fine de anhidrit. Faza intermediară labilă, formată prin reducerea $CaSO_4$, precum şi fazele lichide cu conţinut de impurităţi, constituie compuşii care provoacă aglomerarea, deoarece aceste faze migrează către suprafaţa granulelor şi le fac să se alipească între ele.

ROGACEV, O.V. şi KOSTÎLKOV, I.G., J. Pricl. Him., **58**, nr. 3, mart. 1985, p. 482—486.

G.G.

MEDICAMENTE

Noi filtre de dezinfecţie cu capacitate de reţenţie a agenţilor pirogeni. Ca înlocuitori ai filtrelor cu azbest au fost utilizate iniţial filtre de celuloză şi apoi filtre cu potenţial zeta de reţinere a agenţilor pirogeni. Neasigurînd un filtrant steril, ele se pot utiliza numai ca filtre preliminare. Ulterior au fost încercate două metode de eliminare a agenţilor

pirogeni: utilizarea ultrafiltrelor şi utilizarea filtrelor cu membrană cu potenţial zeta. În timp ce în cazul ultrafiltrelor, agenţii pirogeni precum şi alte particule se separă printr-o metodă pur mecanică, prin flux tangenţial, în cazul filtrelor cu membrană, aceştia se separă prin potenţialul zeta. Capacitatea de adsorbţie şi de legătură a filtrelor cu membrană utilizate depinde de materialul din care este alcătuit filtrul, precum şi de compoziţia soluţiei de filtrat, în special de *p*H-ul acesteia, de conductivitate ca şi de alţi factori. A fost cercetată capacitatea de retenţie a două materiale diferite de filtrare pe bază de nylon 66 în ţesături model cu apă deionizată contaminată cu un agent pirogen standard (endotoxin E. Coli) s-a constatat că la un $pH = 6$, retenţia de agent pirogen pe materialele de filtrare studiate se încadrează în gama 40—45 μg endotoxină E. Coli/cm² de suprafaţă de filtrare, la concentraţii mai mari, cum ar fi > 50 μg/cm², agenţii pirogeni reuşesc să treacă în filtrat. Testările arată că în condiţii optime este posibil să se elimine printr-un singur proces de filtrare atît agenţii pirogeni cît şi microorganismele. Pentru fiecare soluţie de filtrat trebuie să se stabilească în primul rînd dacă în condiţiile respective se poate folosi adsorbţia agenţilor pirogeni cu ajutorul filtrelor cu membrană.

WALLHAUBER, K.H. şi KLAVEHN, M., Pharm. Ind., **47**, nr. 4, apr, 1985, p. 407—411.

M.M.

Procese de pulverizare în cercetările farmaceutice. Uscarea prin pulverizare a început să găsească o utilizare extinsă în tehnologia farmaceutică în ultimii 20—25 de ani. Are avantajul unor procedee rapide, continue, blînde, automatizabile, moderne şi elegante. Uscarea prin pulverizare permite prepararea unor produse care nu pot fi obţinute pe altă cale: substanţe active şi auxiliare, microcapsule şi medicamente încastrate. Utilizînd doze mici de materiale active, se pot realiza efecte mai intense sau mai prelungite cu un risc terapeutic mai redus şi în mod mai economic. În unele cazuri, un efect slab al unui medicament poate fi intensificat, astfel încît să fie util în practică. Scopul articolului este de a trece în revistă acest domeniu, inclusiv rezultatele cercetărilor de la departamentul de tehnologie farmaceutică al Universităţii din Szeged (R. P. Ungaria).

KATA, M. şi WAYER, M., Acta Chim. Hung., **118**, nr. 2, febr. 1985, p. 171—178.

A.W.

PETROCHIMIE

Îmbunătăţirea recuperării fracţiunilor $C_3^{\pm}$. Procesul DHX permite recuperarea practic completă a propanului şi a hidrocarburilor superioare din soluţie, din gaze de rafinărie sau din gaze naturale. Aceasta se realizează într-o instalaţie convenţională de destindere criogenă modificată. Gazul rece, care conţine propanul necondensat şi hidrocarburile mai grele de la separarea la temperatură joasă, este alimentat în blazul coloanei DHX. Un amestec foarte rece de metan şi etan lichid este alimentat în vîrful coloanei. Prin contactarea cu propanul şi hidrocarburile superioare, metanul şi etanul se evaporă absorbind căldură şi determinînd condensarea propanului şi a fracţiunilor mai grele. Lichidul colectat în blazul coloanei este amestecat cu cel de la separarea la temperatură joasă şi alimentat la dezetanizare. Fracţiunea gazoasă de vîrf este răcită şi comprimată. În procesul modificat creşte gradul de recuperare al fracţiunilor $C_3^{\pm}$ de la 72 la 95—100%.

KHAN, S.A., Hydroc. Process., **64**, nr. 5, mai 1985, p. 75—76.

T.S.

Obţinerea hexenei din propenă. Noul proces HEXALL de dimerizare selectivă a propenei, cu conversie ridicată, conduce la un amestec bogat în hexenă. Reacţia are loc în prezenţa unui catalizator solid în strat fix, fără a necesita alţi reactivi sau catalizatori. Pe un domeniu larg de variaţie a condiţiilor de operare, conţinutul de hexenă în masa de reacţie variază în limitele 75—90%, diferenţa constituind-o trimerul şi urmele de produse mai grele. Amestecul cu greutate specifică mai mică de 0,7 şi cifră octanică 95—96, constituie un bun adaos pentru benzine. Procesul este aplicabil pe instalaţiile cu reactoare tubulare existente pentru oligomerizarea propenei.

WARD, D.J., FRIEDLANDER, R.H., ş.a., Hydroc. Process, **64**, nr. 5, mai 1985, p. 81—82.

T.S.

Producerea CO din CO_2. Se prezintă un nou proces în care CO_2 este transformat în CO prin reacţie catalitică cu o hidrocarbură (gaz natural, gaz de sondă, hidrocarburi sintetice). Reacţia are loc la temperatură ridicată obţinîndu-se un amestec care conţine CO, H_2, CO_2 şi H_2O. Dioxidul de carbon este reţinut din amestec prin absorbţia în soluţie de monoetanolamină sau dietanolamină. Separarea CO de H_2 poate fi realizată prin adsorbţia CO pe site moleculare la presiune ridicată şi desorbţia la presiune joasă sau prin lichefierea CO la temperaturi în domeniul 80 K. Se obţine CO cu puritate 99,5%.

TEUNER, S., Hydroc. Process., **64**, nr. 5, mai 1985, p. 106—107.

T.S.

COROZIUNE

Inhibarea aminelor. Un sistem de amină inhibat este soluţia apoasă a unei alcanolamine folosită pentru îndepărtarea gazelor acide, care conţine un inhibitor de coroziune. Coroziunea previzibilă în aceste sisteme este în mod obişnuit atribuită concentraţiei mari a aminei, unei încărcări sporite cu gaze acide sau temperaturilor ridicate. Controlul coroziunii este complicat de tipul de amină şi natura gazelor acide (CO_2, H_2S sau amestecuri $CO_2—H_2S$). În condiţii moderate, 10—15% monoetanolamină, 0,2 moli gaz acid/mol amină, coroziunea este redusă la nivele admisibile, dar determină un consum energetic excesiv al procesului. În cazul sistemelor de amine cu inhibitori, concentraţia dietanolaminei poate fi ridicată la peste 50%, putînd fi tratate gaze cu conţinut mai ridicat de H_2S şi CO_2 şi obţinîndu-se un grad de purificare mai avansat. Nu pot fi purificate astfel amestecurile gazoase care conţin O_2 sau oxizi de azot, iar instalaţiile vor fi construite din aliaje care nu conţin cupru.

PEARCE, R.P., DU PART M.S., ş.a., Hydroc. Process., **64**, nr. 5, mai 1985, p. 70—75.

T.S.

PROTECŢIA MUNCII

Analize de securitate pentru verificarea sistematică a proceselor şi instalaţiilor — metode, utilitate şi limitări. Securitatea deplină într-o instalaţie sau la un proces, cere recunoaşterea şi eliminarea în prealabil a tot ce poate deveni o problemă. Această sarcină se pune la dezvoltarea procesului, proiectarea, construirea şi punerea în funcţiune a unei instalaţii, precum şi la manipulări şi modificări în timpul funcţionării. Pentru completarea şi optimizarea conceptelor de securitate se recurge la analize de securitate. Există opt metode sistematice pentru analiza de securitate, care se bazează pe patru principii fundamentale de lucru. În articol sînt discutate aceste metode pe bază de exemple şi evaluate în lumina utilităţii şi limitării lor.

PILZ, V., Chem.-Ing.-Tech., **57**, nr. 4, apr. 1985, p. 289—307.

E.B

REÎNNOIŢI-VĂ ABONAMENTELE PE ANUL 1986

LA PUBLICAŢIILE

INSTITUTULUI CENTRAL DE CHIMIE

revista de chimie

materiale plastice

Destinate atît specialiştilor din sectorul cercetării cît şi celor care lucrează nemijlocit în producţie, revistele noastre, singurele publicaţii de acest gen din ţară, vor publica pe mai departe studii şi comunicări privind cercetarea ştiinţifică românească în chimie, aplicarea rezultatelor cercetării în producţie şi eficienţa acesteia, teme de inginerie chimică şi de utilaje, precum şi o gamă bogată şi diversă de informaţii referitoare la evoluţia chimiei pe plan mondial.

ABONAMENTE LA:

I.A.D.T.J.C. — Administraţia, Bucureşti, str. Bosianu nr. 27—29, sector 4, telefon: 49 26 20 int. 140 sau 191, sau 49 65 80, int. 148, cont virament: 30.14.6.03.01. B.N.R.S.R., filiala sectorului 4

CONSULTEZ LES PUBLICATIONS ROUMAINES

revista de chimie

materiale plastice

qui vous informent sur les derniers progrès realisés dans le domaine de la recherche, de la technologie chimique, de l'ingénierie chimique et de l'outillage chimique; de même, on y publie des problèmes concernant l'organisation scientifique de la production, la qualité des produits, l'élargissement des sortiments, des problèmes de perfectionnement et de spécialisation des cadres techniques. La rédaction peut envoyer, sur demande, la traduction intégrale des articles ou des résumés plus amples.

RÉDACTION:

Roumanie — Bucarest, 139, Calea Plevnei secteur VI, 77131 Bucarest, BP 12 — 202 téléph. 492260, telex 10944 ichim

Abonnements par ROMPRESFILATELIA, secteur export-import presse, PB 12—201 Bucarest telex 10376 — prsfir, Bucarest 64—66, Calea Griviţei, Roumanie

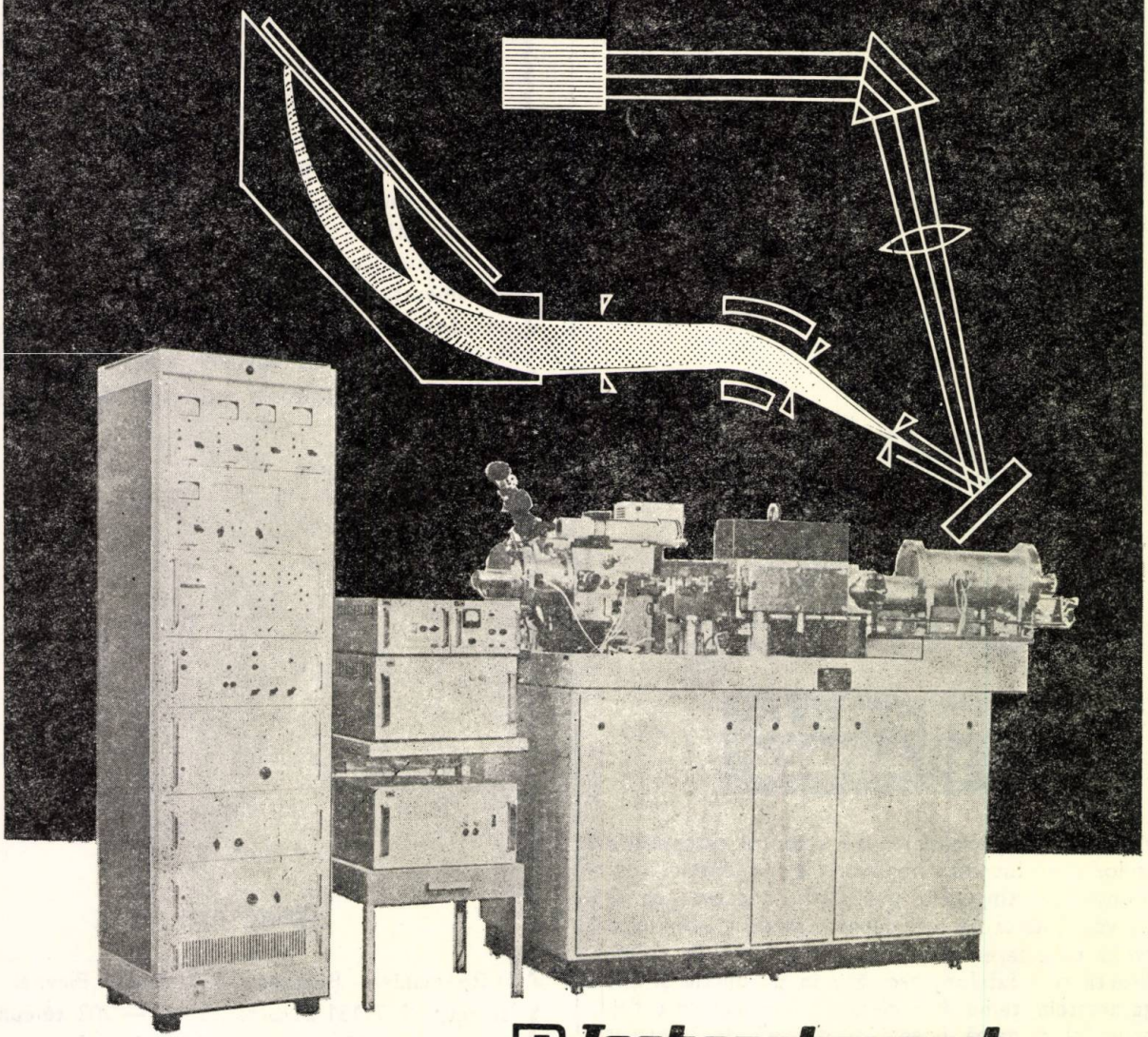
ANALIZATOR TIP LASER AL MASEI SOLIDELOR EMAL-2

- pentru analiza spectrală a masei elementare a corpurilor solide cu proprietăţi fizice deosebite
- analiza spectrală a masei locale a corpurilor solide
- determinarea amestecurilor diverselor corpuri, analiza peliculelor fine
- analiza elementară rapidă a formaţiunilor geologice complexe

ÎN GEOLOGIE – METALURGIE – PRODUCEREA MATERIALELOR SEMICONDUCTOARE ŞI IZOLATOARE, CRIMINALISTICĂ ŞI ALTE DOMENII

- randament şi sensibilitate sporite
- posibilitatea de analizare a razelor laser pe suprafaţa probelor
- efectuarea analizei fără pregătirea prealabilă a probelor
- înlocuirea rapidă a probelor fără ermetizarea aparatului
- precizia ridicată a analizelor efectuate

ACESTEA SÎNT CALITĂŢILE DE BAZĂ ALE NOULUI APARAT EMAL-2



Exportator: V/O **Techsnabexport** USSR MOSCOW

URSS, 121200 Moscova, Smolenskaia-Sennaia, 32/34; Telefon: 244—32—85 Telex: 411328 TSE SU

PUBLICOM

(Urmare din nr. 8, 1985)

Indicatori tehnico-economici '80

74 m. Procedeul Chemsweet de desulfurare a gazelor*

Acest procedeu, ce constituie obiectul brevetului S.U.A. nr. 4276271 asigură eliminarea continuă a hidrogenului sulfurat şi a altor compuşi gazoşi ai sulfului din gaze naturale, prin re i erea acestora cu ajutorul unui amestec de pulberi de oxid de zinc şi acetat de zinc. Aceste pulberi sînt amestecate cu apa, formînd un şlam prin care sînt barbotate gazele destinate desulfurii. În timpul barbotării, hidrogenul sulfurat, mercaptanii şi sulfura de carbon reacţionează instantaneu cu acetatul de zinc formînd sulfură de zinc insolubilă şi mercaptidă de zinc, de asemenea insolubilă. Acidul acetic eliberat din aceste reacţii atacă continuu oxidul de zinc cu care formează acetatul de zinc pentru o nouă reacţie. Reactivul folosit conţine un agent de dispersie pentru a menţine în suspensie particulele solide formate, precum şi un antispumant.

Bioxidul de carbon existent în gaze nu provoacă reaţii secundare întrucît *p*H-ul soluţiei este îndeajuns de mare pentru a evita formarea carbonatului de zinc şi pentru a asigura un efect corosiv minim, reactorului, care este de formă cilindrică, verticală, cu funduri bombate. El este echipat la partea superioară cu demistere pentru separarea picturilor antrenate. După epuizarea reactanţilor este introdus într-o coloană de depresurizare unde trebuie menţinut la temperaturi între 30—40°C. Durata de utilizare a unei şarje de reactanţi este de 30—90 de zile, în funcţie de concentraţia în hidrogen sulfurat a gazelor supuse dezodorizării. Şlamul este apoi decantat. Apa se acidulează pentru separarea hidrogenului sulfurat, după care poate fi trimisă la instalaţiile de neutralizare convenţionale iar hidrogenul sulfurat, valorificat. Sulfura de zinc este supusă unui proces convenţional de prăjire cu recuperarea oxidului de zinc şi a bioxidului de sulf.

Costul orientativ al desulfurării gazelor prin procedeul descris este de circa 6 600 S/t de sulf eliminat. Din analiza economică efectuată de autorii procedeului, rezultă că acesta este mai economic decît cel cu ajutorul aminelor, în cazul unor gaze cu o concentraţie redusă de hidrogen sulfurat. Procedeul descris este aplicat în S.U.A. în 60 de instalaţii.

* Pentru celelalte procedee vezi Rev. Chim. (Bucureşti), 35, nr. 2, 3 şi 4, 1984.

74 n. Procedeul de desulfurare Rectisol îmbunătăţit*

Acest procedeu permite desulfurarea gazelor cu ajutorul unui solvent organic la temperaturi sub 0 °C. Drept solvent, se foloseşte metanolul în cazul necesităţii eliminării hidrogenului sulfurat, a sulfurii de carbon şi a bioxidului de carbon, dar, în cazuri speciale, pot fi folosiţi şi alţi solvenţi.

Procedeul este indicat la eliminarea fracţiunilor acide din gazele rezultate prin oxidarea parţială a combustibililor grei lichizi sau a cărbunelui, obţinîndu-se, în final, un amestec de gaze al cărui conţinut în sulf nu depăşeşte 0,1 p.p.m. şi al cărui conţinut în bioxid de carbon nu depăşeşte cîteva părţi pe milion. Principalele avantaje ale acestui procedeu, în comparaţie cu alte procedee, constau în faptul că se utilizează un solvent ieftin, că necesită un consum redus de utilităţi şi că procesul în sine este foarte flexibil.

Procedeul menţionat este îndeosebi utilizat la obţinerea gazului de sinteză şi a bioxidului de carbon destinate sintezei ureei. Gazele de conversie sînt mai întîi răcite şi, pentru a preveni condensarea apei şi îngheţarea conductelor, în gaze se injectează metanol. Amestecul de apă-metanol format şi separat de gaze este trimis la o coloană de distilare a metanolului. Apoi gazele sînt trimise la o coloană de absorbţie cu metanol. În partea superioară a absorberului, are loc separarea bioxidului de carbon în metanol proaspăt. În partea inferioară a coloanei, are loc absorbţia hidrogenului sulfurat şi a sulfurii de carbon în soluţie de metanol saturată cu bioxid de carbon ce curge de la partea superioară a coloanei. Absorbţia în metanol a acestor gaze are loc la rece, subpresiune. Întrucît în metanol, în condiţiile de lucru date, a avut loc şi o absorbţie a hidrogenului, acesta se separă din metanol prin depresurizarea soluţiei. După separarea hidrogenului, soluţia este supusă unei evaporări rapide, pentru separarea bioxidului de carbon destinat fabricării ureei. Metanolul bogat în hidrogen sulfurat este trimis într-o coloană de distilare din care hidrogenul sulfurat recuperat este trimis la o instalaţie Claus, iar metanolul recuperat, reintrodus în circuit.

Necesarul de frigorii al instalaţiei este asigurat cu ajutorul unor instalaţii convenţionale.

Bilanţul de materiale pentru o instalaţie Rectisol aferentă unei instalaţii de amoniac de 1 000 t/zi, în mol %, este prezentat în tabelul 1.

Consumurile specifice de utilităţi ale acestei instalaţii sînt următoarele:

— putere instalată, kw	1 100
— aburi (6at), t/h	6,5
— agent de răcire, kcal/h	$1,7 \times 10^6$
— apă de răcire (Δ t = 10°C), m³/h	300
— gaze de stripare, la 4 at, kmol/h	256,7
— pierderi de metanol, kg/h	30

Procedeul descris, pus la punct de compania Linde, este aplicat în peste 70 de instalaţii industriale pentru desulfurarea gazelor de sinteză şi a hidrogenului obţinut prin oxidarea parţială a hidrocarburilor lichide sau a cărbunilor conţinînd sulf.

* Pentru celelalte procedee vezi Rev. Chim. (Bucureşti), 35, nr. 2, 3 şi 4, 1984.

74 p. Procedeul de desulfurare a gazelor Deselp-Enstar *

Acest procedeu permite separarea hidrogenului sulfurat şi a bioxidului de carbon din hidrocarburile uşoare în stare de vapori, cu ajutorul unor membrane semipermeabile confecţionate din acetat de celuloză.

În funcţie de montajul elementelor de filtrare semipermeabile, compoziţia gazului rezidual şi cea a gazului purificat poate fi controlată, după necesităţi.

Procedeul se aplică la gazele naturale brute, la gazele de rafinărie, sau la gazele de sondă şi face obiectul brevetului S.U.A. nr. 4130403.

Prin separarea cu ajutorul membranelor semipermeabile se obţin un flux de bioxid de carbon de 95% şi un gaz natural dezodorizat cu maximum 2—3% bioxid de carbon. În ceea ce priveşte hidrogenul sulfurat, acesta se poate separa eficient numai dacă se găseşte în concentraţii reduse în gazele brute.

Procedeul menţionat constă din introducerea gazelor brute la presiuni relativ ridicate prin separatorul cu membrană, după ce au trecut în prealabil printr-un filtru pentru eliminarea impurităţilor lichide sau solide. Componenţii cei mai permeabili fiind hidrogenul sulfurat şi bioxidul de carbon, aceştia trec prin membrana semipermeabilă şi sînt evacuaţi de pe partea cealaltă a membranei. Fluxul de gaze astfel purificat este evacuat din sistem la aproximativ aceleaşi presiuni la care a fost introdus gazul brut.

Ceea ce caracterizează, în principal, acest procedeu este faptul că nu deţine nici un mecanism în mişcare şi de aceea instalaţia este uşor de operat.

O instalaţie construită pe baza acestui nou procedeu cu o capacitate de prelucrare de circa 20 000 m³/zi menită să reducă conţinutul în bioxid de carbon de la 17% la sub 5% a costat circa 700 000 $. În ceea ce priveşte utilităţile necesare, acestea sînt o cantitate mică de aer instrumental precum şi mici cantităţi de energie electrică la tensiunea de 110 V. Manopera necesară este limitată la un control zilnic.

În prezent, sînt în curs de montaj mai multe instalaţii pe baza acestui procedeu.

Pentru celelalte procedee vezi Rev. Chim. (Bucureşti) 35. nr. 23 şi 4, 1984.

Tabelul 1

	Gaze brute	Gaze purificate	CO_2	Gaze reziduale	Fracţiune H_2S
Hidrogen	62,47	95,27	0,84	0,07	0,31
Azot şi argon	0,51	0,76	0,08	25,32	4,36
Oxid de carbon + metan	2,67	3,97	0,33	0,04	0,08
Bioxid de carbon, p.p.m.	34,10	20	98,75	74,57	68,01
Hidrogen sulfurat + sulfură de carbon, p.p.m.	0,25	0,1	2	5	27,24
Presiunea, at	78	76	1,8	1,1	2,5

Tabelul 2

	Gaze brute	Bioxid de carbon separat	Gaze de sondă lichefiate	Gaze reziduale
Bioxid de carbon	77,0	97,83	9,71	1,50
Hidrogen sulfurat, p.p.m.	1,0	50	9,71	1,0
Metan	12,0	0,0	0,0	98,12
Etan	4,0	2,05	23,30	0,0
Propan	3,50	0,05	33,58	0,02
Butan şi C_4^+	2,50	0,02	23,70	0,36
Presiune, at	1,4	140	14	70
Cantităţi de gaze	100	77,5	10,3	12,2

75 g. **Procedeul Ryan-Holmes pentru separarea gazelor** *

Acest procedeu permite recuperarea hidrocarburilor şi a bioxidului de carbon din gazele rezultate la recuperarea intensivă a ţiţeiului din zăcăminte, atunci cînd se injectează bioxid de carbon în zăcămînt.

Procedeul constă, în principal, din separarea la temperaturi joase prin distilare a amestecului de gaze pentru obţinerea separată a bioxidului de carbon, a metanului, a gazelor naturale lichefiate şi a hidrogenului sulfurat.

Gazele brute rezultate ca urmare a injecţiei de bioxid de carbon în zăcămînt sînt evacuate la presiuni joase, aşa încît sînt comprimate, deshidratate şi apoi trimise la o coloană de recuperare a hidrocarburilor, de unde, în funcţie de condiţiile locale, se pot separa fie etanul împreună cu hidrocarburile superioare, fie propanul împreună cu hidrocarburile superioare. În coloană se introduc ca aditiv mici cantităţi de gaze naturale lichefiate, care contribuie la reducerea consumului de calorii (frigorii).

Produsele ce se separă la baza coloanei de recuperare a hidrocarburilor sînt introduse într-o coloană de recuperare a aditivului, din care, pe la partea superioară se separă gazele de sondă lichefiate, iar pe la baza coloanei aditivul, care se introduc în coloana de recuperare a hidrocarburilor.

Dacă coloana de recuperare a hidrocarburilor este operată ca o coloană de recuperare a etanului, atunci hidrogenul sulfurat existent în gazele brute se recuperează, de asemenea, împreună cu gazele de sondă lichefiate, întrucît în aceste condiţii este mai uşor de separat ulterior prin procedee convenţionale. Raportul dintre bioxidul de carbon şi hidrogenul sulfurat trebuie menţionut 1:1 pentru ca hidrogenul sulfurat să fie recuperat eficient într-o instalaţie Claus.

Fracţiunea ce se evacuează pe la partea superioară a coloanei de recuperare a hidrocarburilor este comprimată în continuare, răcită şi trimisă la o coloană de recuperare a bioxidului de carbon. Pe la baza acestei coloane se evacuează bioxidul de carbon relativ pur, care poate fi pompat direct, la presiunea înaltă solicitată de procedeul de recuperare intensivă a ţiţeiului (peste 140 at), economisindu-se astfel un compresor suplimentar.

Fracţiunea ce se evacuează din coloana de recuperare a bioxidului de carbon la partea superioară este trimisă la o coloană de demetanizare, de unde gazul rezidual rezultat, avînd un conţinut redus în bioxid de carbon şi hidrogen sulfurat, poate fi valorificat ca gaz combustibil.

Fracţiunea ce se colectează pe la baza coloanei de demetanizare este reciclată la coloana de recuperare a hidrocarburilor.

Un bilanţ de materiale tipic în cazul recuperării bioxidului de carbon din gazele rezultate de la instalaţiile de recuperare intensivă a ţiţeiului este dat în tabelul 2, compoziţia gazelor fiind exprimată în mol %.

Procedeul descris se află în curs de aplicare în patru instalaţii ce sînt în curs de montaj.

M.L.

* Pentru celelalte procedee vezi Rev. Chim. (Bucureşti), 35, nr. 2, 3 şi 4, 1984.

(Continuare în nr. 10, —1985)

INSTITUTUL CENTRAL DE CHIMIE
REVISTA DE CHIMIE

Redacţia: Calea Plevnei 139, Sector VI, 77131 Bucureşti, CP 12—202, telefon 49.22.60, telex 10944 ichim
Administraţia: I.A.D.T.I.C.—Bucureşti, str. Bosianu 27—29. sector IV; telefon 49 26 20 int. 140 sau 191, sau 49 65 80, int. 148; cont virament 30.14.6.03.01 B.N. R.S.R.., filiala sectorului IV. Abonamente şi comenzi de publicitate se primesc pe adresa administraţiei. Cititorii din străinătate se pot abona prin Rompresfilatelia sectorul export—import presă, P.O. Box 12—201, telex 10376—prsfir, Bucureşti, Calea Griviţei nr. 64—66, România.

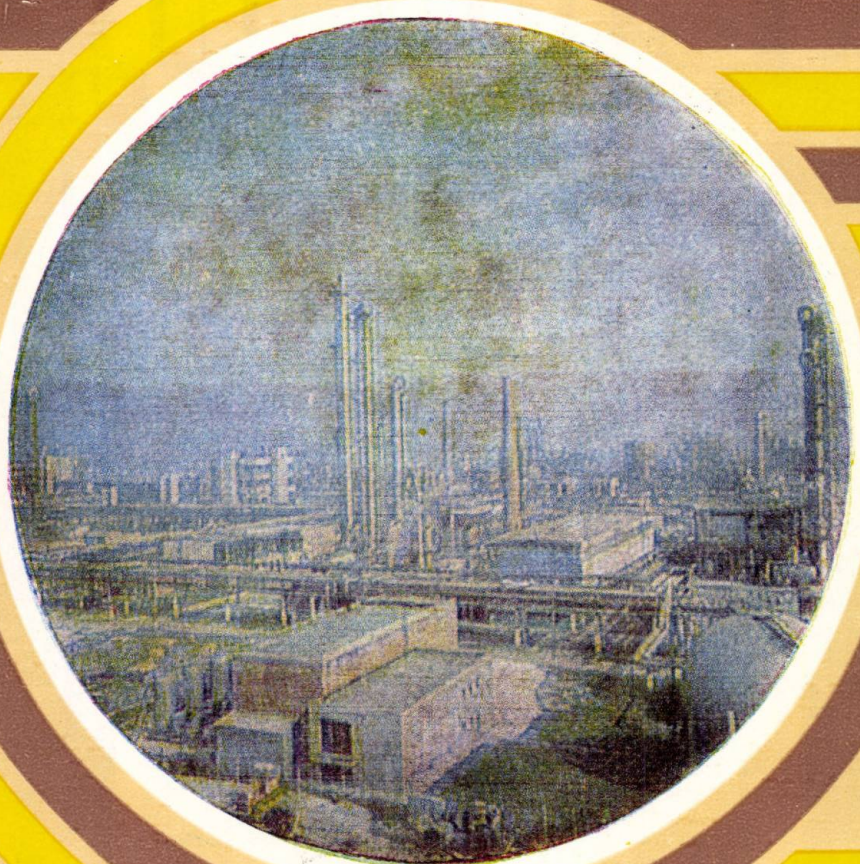
Tiparul executat la Întreprinderea Poligrafică „Arta Grafică". Calea Şerban Vodă nr. 133—135, Bucureşti

Index 44304

CENTRALA INDUSTRIALĂ DE PRODUSE ANORGANICE RÎMNICU VÎLCEA

COMBINATUL CHIMIC RÎMNICU VÎLCEA

Str. Uzinei, nr. 1 • Telefon : 16101—16106 • Telex : 048271 • Rimnicu Vilcea



PRODUCE ŞI LIVREAZĂ

POLICLORURĂ DE VINIL-URMĂTOARELE SORTIMENTE: VALOARE K 58 — 70.

OLTVIL
OLTVIL pentru uz alimentar
OLTVIL biomedical
OLTVIL SE pentru uz electrotehnic
Copolimer clorură de vinil-acetat de vinil

SOLVENŢI CLORURAŢI

tetraclorură de carbon
percloretilenă
metilcloroform
clorură de etil
etilenclorhidrină

PRODUSE ANORGANICE

Sodă caustică solidă
Sodă caustică soluţie
Clor lichid
Acid clorhidric de sinteză
Acid clorhidric organic
Hipoclorit de sodiu

romanian chemical fertilizers

THE INDUSTRIAL CENTRAL
FOR CHEMICAL FERTILIZERS
CRAIOVA—ROMANIA

Telephone: 1 33 27 Telex: 41239, 41230

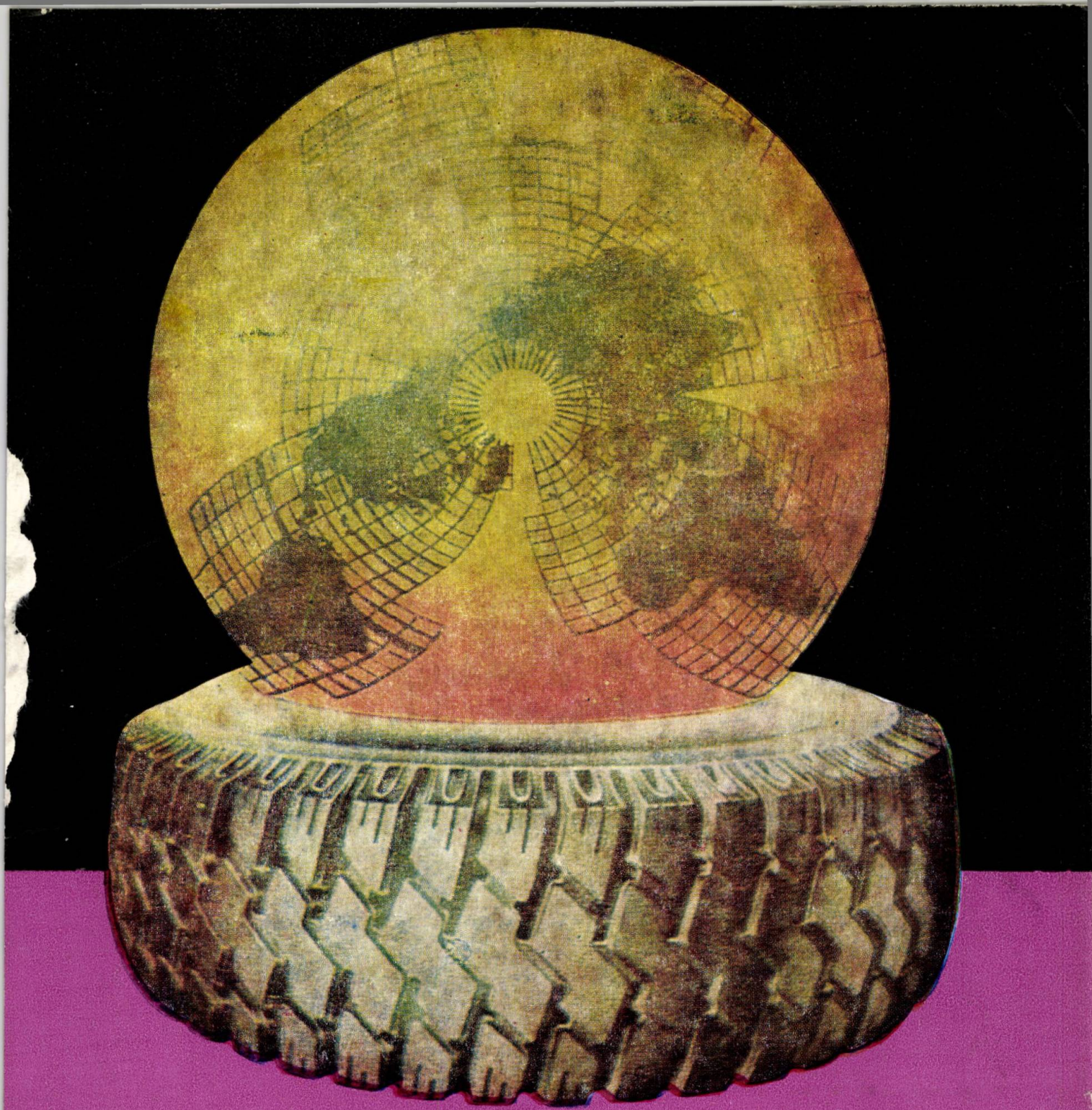
PRODUCES AND DELIVERS:

- Granulated chemical fertilizers
  — nitrogenous
  — phosphatic
  — complex
- Liquid chemical fertilizers
- Compressed and liquefied gases (NH_3, CO_2, N_2, O_2, Ar)
- Catalyzers for the ammonia industry, the sulphuric acid industry and petrochemistry
- Acids, bases and inorganic salts
- Pesticides
- Explosives and auxiliaries
- Synthetic resins and polymers
- Organic products
- Solvents
- Photosensitive materials

EXPORTERS:

DANUBIANA
Enterprise for Foreign Trade
Bucharest — Romania
202 A, Splaiul Independenței
Telephone: 49 50 60, 49 50 10
Telex: 11489, 10074 DANAZ-R
P.O.B.: 3915
Cables: DANAZ-R

CHIMIMPORTEXPORT
Foreign Trade Company
Bucharest-Romania
10, Republicii Blvd.
Telephone: 15 60 51
Telex: 011184, 011627
P.O.B.: 1—74
Cables: CHIMIMPORTEXPORT-Bucharest



INDUSTRIAL CENTRAL FOR RUBBER AND PLASTICS PROCESSING
PRODUCES AND DELIVERS UNDER THE TRADE-MARKS

Danubiana

VICTORIA

- radial passenger car tyres in textile-textile and textile-metal construction
- diagonal truck tyres
- radial truck tyres in textile-metal and all steel construction
- radial and diagonal tractor tyres
- industrial tyres

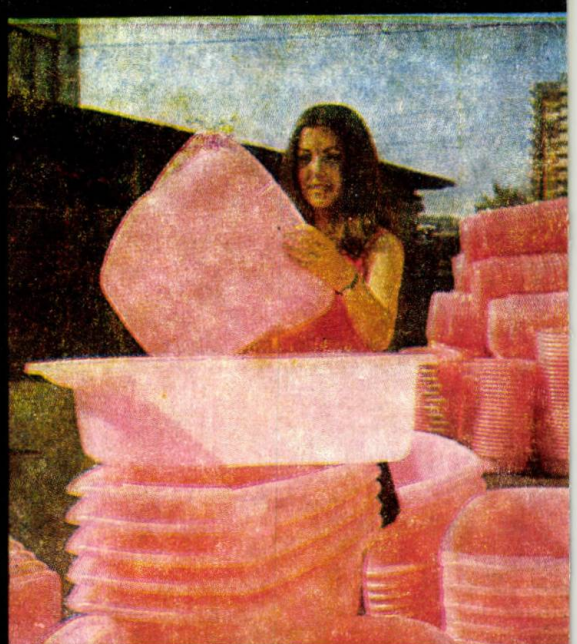
Exporter: DANUBIANA ● Enterprise for Foreign Trade ● Bucharest — ROMANIA ● 202 A. Splaiul Independenței ● Telephone: 49.50.60, 49.50.10; Telex: 11489, 10074; Danaz-R ● P.O.B. 3915 ● Cables: Danaz-R

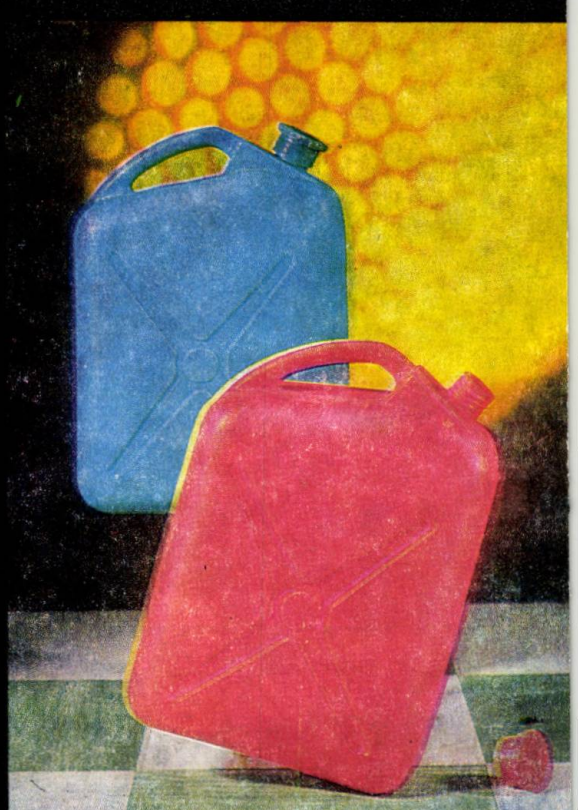
1986 APR 17

romanian processed plastics

INDUSTRIAL CENTRAL FOR RUBBER AND PLASTICS PROCESSING PRODUCES AND DELIVERS A GREAT VARIETY OF:

- *HIGH AND LOW DENSITY POLYETHYLENE PROCESSED ITEMS*
- *POLYVINYL CHLORIDE PROCESSED ITEMS*
- *POLYSTYRENE PROCESSED ITEMS*
- *POLYPROPYLENE PROCESSED ITEMS*





Exporter: CHIMIMPORTEXPORT • Foreign Trade Company • Bucharest — Romania • 10, Republicii Blvd. • P.O.B.: 1—74 • Telephone: 15.60.51 • Telex.: 011184 011697 • Cables: Chimimportexport — Bucharest

E 1446

revista de chimie

1985 VIII 6

INSTITUTUL CENTRAL DE CHIMIE
București
România

octombrie 1985

vol. 36 pag. 885—980
Chem. Abs.:
RCBUAU 36 (10) 885—980 (1985)

10

Veszészet

REFERÁLVA

NEFERAL

Întreprinderea metalurgică NEFERAL

Produce și livrează

- Aliaje de cupru-staniu-bronz cu staniu (blocuri)
- Aliaje de cupru-aluminiu (blocuri)
- Aliaje cupru-zinc (alame) turnate în blocuri
- Aliaje de zinc pentru turnare sub presiune (blocuri)
- Aliaje de lipit pe bază de staniu și plumb
- Aliaje de lipit în formă de sîrmă și tubulare cu decapant
- Aliaje de plumb cu stibiu (blocuri)
- Aliaje tipografice (blocuri)
- Aliaje de aluminiu turnate în blocuri
- Aliaje antifricțiune pe bază de staniu, plumb (blocuri)
- Amestecuri de pulberi de carburi dure omogenizate liate cu cauciuc „gata de presare".

Centrala industrială de metale neferoase și rare București

revista de chimie

INSTITUTUL CENTRAL DE CHIMIE
Bucureşti
România

octombrie 1985
vol. 36, pag. 885—980
Chem. Abs.:
RCBUAU 36 (10) 885—980 (1985)

10

COLEGIUL DE REDACŢIE

MARIA IONESCU (preşedinte); GAVRIL MUSCA (vicepreşedinte); SEVER ŞERBAN (vicepreşedinte).
FLORIN BADEA; LEONARD BADEA; GHEORGHE BUJGOI; MIHAI ELIAN; EMIL GEORGESCU; MIHAI GEORGESCU; DUMITRU GOIDEA; IONEL HAIDUC; VALERIU JINESCU; DIAMANTA LAUDONIU; CONSTANTIN LUCA; ADRIAN MĂGUREANU; BUJOR OLTEANU; NICOLAE POPOVICI; IULIU RUŢĂ; CONSTANTIN SÂRBU; TEODOR ŞUTEU; RODICA VÎLCU; PAUL ZUGRĂVESCU
NELIA MIHĂILĂ (redactor şef); VICTORIA ANTONIU (secretar principal de redacţie); CAMELIA STANCIU (redactor)

M. IOVU şi E. BĂDĂU
Noi tristioeteri 889

I. PREJMEREANU şi I. CÎMPEANU
Albitori optici 1,3,5-triaril-pirazolinici 894

R. VLĂDEA, L. RUSNAC, T. SIMANDAN, I. ILIE, G. POP şi G. MUSCA
Chimia C_1. III. Analiza comparată a mecanismelor propuse pentru hidrogenarea oxidului de carbon 899

E. PINCOVSCHI, N. C. TUAN, M. BELCU şi A. ISOPESCU
Aprecierea domeniului de valabilitate a relaţiilor cinetice în cazul procesului de oxidare a bioxidului de sulf. II. Comparaţie între principalele modele teoretice 906

A. CĂLUŞARU
Conductibilitatea electrică a compuşilor organici. III. Complecşi cu transfer de sarcină 911

D. RADU
Structura unor polimeri anorganici în stare vitroasă. I. Un model electronic al structurii unor polimeri anorganici 920

E. JURCONI şi G. SPÎNU
Efecte de solvent asupra descompunerii $[Mn(C_2O_4)_3]K_3 \cdot 3H_2O$ în amestecuri de apă—solvent aprotic 925

T. PALADE
Utilizarea calculatorului electronic în analiza structurală. I. Studiul structurii oxalatului de plumb pe baza unui program de indexare 928

O. FLOAREA, C. FLUIERAŞU şi M. MIHAI
Model matematic bidimensional pentru transferul de masă în regim staţionar de la o picătură sferică la un lichid în curgere vîscoasă. I 930

M. LECA şi A. LECA
Reducerea pierderilor de presiune la curgerea lichidelor cu ajutorul aditivilor. V. Dependenţa eficienţei de modul de sinteză şi gradul de hidroliză al poliacrilamidelor 936

V. DODON, I. N. SEHTER, M. LUCA, T. I. BOGDANOVA, R. POPESCU şi N. I. KOROH
Noi produse peliculare de protecţie anticorosivă 942

P. DUMITRESCU, P. G. ZUGRĂVESCU şi C. MANOLIU
Spectrometrie de emisie în plasmă 946

V. DAVID şi D. CIOMÂRTAN
Elemente structurale ale procesului de teleanaliză a poluanţilor atmosferici 954

SCURTE COMUNICĂRI

F. G. BĂNICĂ
Ecuaţia undei polarografice pentru procese de electrod în care adsorbţia reactantului depinde de potenţial. Forma aproximativă pentru cazul polarizării de concentraţie neglijabilă 959

Brevete 905, 919, 958 ● Cronică 888 ● Documentare 969 ● Noutăţi pe meridiane 960 ● Recenzii 898, 910, 924, 927, 935, 941

COPERTA: Combinatul de Îngrăşăminte Chimice—Tg-Mureş. Vedere parţială

CONTENTS

M. IOVU, E. BĂDĂU

New Tristhioethers 889

I. PREJMEREANU, I. CÎMPEANU

1,3,5-Triaryl-pyrazolinic Optical Bleaching Agents 894

R. VLĂDEA, L. RUSNAC, T. SIMANDAN, I. ILIE, G. POP, G. MUSCA

C_1 Chemistry. III. Compared Analysis of the Mechanisms Suggested for Carbon Oxide Hydrogenation 899

E. PINCOVSCHI, N. C. TUÂN, M. BELCU, A. ISOPESCU

Evaluation of the Validity Range of Kinetic Relations in the Case of Sulphur Dioxide Oxidation Process. II. Comparison of the Main Theoretical Models 906

A. CĂLUȘARU

Electrical Conductivity of Organic Compounds. III. Complexes with Charge Transfer 911

D. RADU

Structure of Some Inorganic Polymers in Vitreous State. I. An Electronic Model of Some Inorganic Polymers Structure 920

E. JURCONI, G. SPÎNU

Solvent Effects on the Decomposition of $[Mn(C_2O_4)_3]K_3 \cdot 3H_2O$ in Water-Aprotic Solvent Mixtures 925

T. PALADE

Use of Electronic Computer in the Structural Analysis. I. Study of the Lead Oxalate Structure on the Basis of an Indexing Programme 928

O. FLOAREA, C. FLUIERAȘU, M. MIHAI

Bidimension Mathematical Model of the Mass Transfer in Creeping Flow Regime from a Spherical Droplet to a Liquid with Viscous Flow. I 930

M. LECA, A. LECA

Reduction of Pressure Loss at Liquids Flow by Means of Additives. V. Dependence of Efficiency on the Synthesis Way and Hydrolysis Degree of Polyacrylamides 936

V. DODON, I. N. SEHTER, M. LUCA, T. I. BOGDANOVA, R. POPESCU N. I. KOROH

New Film Products for Anticorrosion Protection 942

P. DUMITRESCU, P. G. ZUGRĂVESCU, C. MANOLIU

Emission Spectrometry in Plasma 946

V. DAVID, D. CIOMÂRTAN

Structural Elements of the Process of Teleanalysis of Atmospheric Polluants 954

BRIEF REPORTS

F. G. BĂNICĂ

Equation of Polarographic Wave for Electrode Processes in which the Reactant Adsorption Depends on Potential. The Approximative Form for the Case of Polarization of Negligible Concentration 959

The persons interested in getting in touch with the authors are invited to address to:
Revista de Chimie, R—77131, Bucureşti, Calea Plevnei, nr. 139, C.P. 12—202, România
Cover: Fertilizers Chemical Plant Tg-Mureş. Partial View

СОДЕРЖАНИЕ

М. ИОВУ, Э. БЭДЭУ

Новые тристиоэфиры 889

И. ПРЕЖМЕРЯНУ, И. КЫМПЯНУ

1,3,5-Триарилпиразолиновые оптические отбеливающие вещества 894

И. ВЛЭДЯ, Л. РУСНАК, Т. СИМАНДАН, И. ИЛИЕ, Г. ПОП, Г. МУСКА

Химия C_1. III. Сравнительный анализ механизмов, предложенных для гидрирования окиси углерода 899

Е. ПИНКОВСКИ, Н. К. ТУАН, М. БЕЛКУ, А. ИСОПЕСКУ

Оценка области, в которой действительны кинетические уравнения в случае процесса окисления двуокиси серы. II. Сравнение основных теоретических моделей 906

А. КЭЛУШАРУ

Электропроводность органических соединений. III. Комплексы с переносом заряда 911

Д. РАДУ

Структура некоторых неорганических полимеров, в. стеклообразном состоянии. I. Электронная модель структуры некоторых неорганических полимеров 920

Е. ЖУРКОНИ, Г. СПЫНУ

Влияние растворителя на разложение $[Mn(C_2O_4)_3]K_3 \cdot 3H_2O$ в смесях вода- апротонный растворитель 925

Т. ПАЛАДЕ

Использование электронной вычислительной машины для структурного анализа. I. Изучение строения оксалата свинца на основе программы индексирования 928

О. ФЛОАРЯ, К. ФЛУЕРАШУ, М. МИХАЙ

Двухразмерньая математическая модель для переноса массы в стационарном режиме от шаровидной капли к жидкости при вязком течении. I 930

М. ЛЕКА, А. ЛЕКА

Сокращение потерь давления при течении жидкостей при помощи присадок. V. Зависимость эффективности от способа синтеза и степени гидролиза полиакриламидов 936

В. ДОДОН, И. Н. СЕХТЕР, М. ЛУКА, Т. И. БОГДАНОВА, Р. ПОПЕСКУ, Н. И. КОРОХ

Новые пленочные продукты для защиты от коррозии 942

П. ДУМИТРЕСКУ, Г. ЗУГРЭВЕСКУ, К. МАНОЛИУ

Плазменная спектрометрия излучения 946

В. ДАВИД, Д. ЧИОМЫРТАН

Структурные элементы процесса телеанализа веществ, загрязняющих атмосферу 954

КРАТКИЕ СООБЩЕНИЯ

Ф. Г. БЭНИКА

Уравнение полярографической волны для электродных процессов, при которых адсорбция реагирующего вещества зависит от потенциала. Приближенная форма для случая поляризации при пренебрегаемой концентрации 959

Желающие вступить в переписку с авторами могут обратиться по следующему адресу:
Revista de Chimie, R—77131, Bucureşti, Calea Plevnei nr. 139, C.P. 12—202, România
Обложка: Комбинат химических угодрений Тыргу-Муреш. Частичный вид

INHALT

M. IOVU, E. BĂDĂU
Neue Tristhyoether 889

I. PREJMEREANU, I. CÎMPEANU
Optische Aufheller 1,3,5-Triaryl-pyrazolin 894

R. VLĂDEA, L. RUSNAC, T. SIMANDAN, I. ILIE, G. POP, G. MUSCA
C_1-Chemie. III. Vergleichende Analyse der vorgeschlagenen Mechanismen zur Hydrierung des Kohlenstoffoxyds 899

E. PINCOVSCHI, N. C. TUAN, M. BELCU, A. ISOPESCU
Auswertung des Gültigkeitsbereichs der kinetischen Gleichungen im Falle des Oxydationsprozesses des Schwefeldioxyds. II. Vergleich der hauptsächlichen theoretischen Modelle 906

A. CĂLUȘARU
Elektrische Leitfähigkeit der organischen Verbindungen. III. Verbindungen mit Ladungsübertragung 911

D. RADU
Struktur einiger anorganischer Polymere im Glaszustands. I. Ein elektronischens Modell der Struktur einiger anorganischer Polymere 920

E. JURCONI, G. SPÎNU
Lösungsmittelwirkungen auf die Zersetzung des $[Mn(C_2O_4)_3]K_3 \cdot 3H_2O$ aus dem Gemisch Wasser-aprotisches Lösungsmittel 925

T. PALADE
Anwendung des elektronischen Rechners bei der Strukturanalyse. I. Untersuchung der Struktur des Bleioxalats mit Hilfe eines Indexierungsprogramms 928

O. FLOAREA, C. FLUIERAȘU, M. MIHAI
Mathematisches bidimensionales Modell für die Massenübertragung in einem stationären Zustand von einem sphärischen Teilchen zu einer Flüssigkeit in zähiger Strömung 930

M. LECA, A. LECA
Verminderung der Druckverluste bei der Strömung der Flüssigkeiten mit Hilfe von Zusatzmitteln. V. Abhängigkeit der Wirksamkeit von dem Syntheseverfahren und der Hydrolyseausbeute der Polyakrylamide 936

V. DODON, I. N. SEHTER, M. LUCA, T. I. BOGDANOVA, R. POPESCU, N. I. KOROH
Neue filmartige Produkte zum Korrosionsschutz 942

P. DUMITRESCU, P. G. ZUGRĂVESCU, C· MANOLIU
Emissionspektrometrie in Plasma 946

V. DAVID, D. CIOMÂRTAN
Strukturelemente des Fernanalyseprozesses der atmosphärischen Verschmutzung 954

KURZBERICHTE

F. G. BĂNICĂ
Gleichung der polarographischen Welle für die Elektrodenprozesse, wobei die Adsorption des Reaktants von dem Potential abhängt. Die etwaige Form für den Fall der vernachlässigbaren Konzentrations-polarisation 959

Zwecks Kontaktaufnahme mit den Verfassern, wenden Sie sich bitte an: Revista de Chimie, R—77131, Bucureşti, Calea Plevnei nr. 139, C.P. 12—202, România
Titelbild: Das Kombinat für chemische Düngemittel Tg-Mureş. Teilansicht

SOMMAIRE

M. IOVU, E. BĂDĂU
Nouveaux tristioéthers 889

I. PREJMEREANU, I. CÎMPEANU
Agents optiques de blanchiment 1,3,5-triaryl-pyrazoliniques 894

I. VLĂDEA, L. RUSNAC, T. SIMANDAN, I. ILIE, G. POP, G. MUSCA
Chimie C_1. III. Analyse comparée des mécanismes proposés pour la hydrogénation de l'oxyde de charbon 899

E. PINCOVSCHI, N. C. TUAN, M. BELCU, A. ISOPESCU
Appréciation du domaine de valabilité des relations cinétiques au cas du processus d'oxydation du bioxyde de soufre. II. Comparaison entre les principaux modèles théoriques 906

A. CĂLUȘARU
Conductibilité électrique des composés organiques. III. Complexes à transfert de charge 911

D. RADU
Structure de quelques polymères inorganiques en état vitreux I. Un modèle électronique de la structure de quelques polymères inorganiques 920

E. JURCONI, G. SPÎNU
Effets de solvent sur la décomposition du $Mn[(C_2O_4)_3]K_3 \cdot 3H_2O$ en mélanges d'eau-solvent aprotique 925

T. PALADE
Utilisation du calculateur électronique dans l'analyse structurale. I. Etude de la structure de l'oxalate de plomb à base d'un programme d'indexation 928

O. FLOAREA, C. FLUIERAȘU, M. MIHAI
Modèle mathématique bidimensionel pour le transfert de masse en régime stationnaire d'une goutte sphérique à un liquide en écoulement visqueux 930

M. LECA, A. LECA
Réduction des pertes de pression à l'écoulement des liquides à l'aide des additifs. V. Dépendence de l'efficience du moyen de synthèse et du degré de l'hydrolyse des polyacrylamides 936

V. DODON, I. N. SEHTER, M. LUCA, T. I. BOGDANOVA, R. POPESCU, N. I. KOROH
Nouveaux produits pelliculaires de protection anticorrosive 942

P. DUMITRESCU, P. G. ZUGRĂVESCU, C. MANOLIU
Spectrométrie d'émission en plasma 946

V. DAVID, D. CIOMÂRTAN
Elements structuraux du processus de téléanalyse des agents de pollution atmosphériques 954

BRÈVES COMMUNICATIONS

F. G. BĂNICĂ
Equation de l'onde polarographique pour processus d'électrode où l'adsorbtion du corps réagissant dépend du potentiel. Forme approximative pour le cas de la polarisation de concentration négligeable 959

Les personnes désirant se mettre en contact avec les auteurs sont invitées s'adresser à:
Revista de Chimie, R—77131, Bucureşti, Calea Plevnei nr. 139, C.P. 12—202, România
Couverture: Combinat d'engrais chimiques Tg-Mureş. Vue partielle

CRONICĂ

Punerea în funcțiune și exploatarea în siguranță a instalațiilor de piroliză; probleme actuale ale exploatării instalațiilor din rafinărie

Organizată din inițiativa Comisiei inginerilor și tehnicienilor din Combinatul Petrochimic Midia, în zilele de 13—14 septembrie 1985 a avut loc la Combinatul Petrochimic o masă rotundă cu această temă, care a reunit cadre didactice din Institutul de Petrol și Gaze, Ploiești, cercetători și proiectanți din institutele de cercetare, inginerie tehnologică și proiectare de profil din București și Ploiești, precum și specialiști din combinatele petrochimice Brazi, Pitești, Teleajen, Midia și din rafinăriile nr. 1, Ploiești, Vega și Dărmănești.

Lucrările au fost deschise de către ing. V. Porcișteanu, director general adjunct la Combinatul Petrochimic-Midia, care în cuvîntul său a prezentat pe scurt istoricul și stadiul actual al realizării și punerii în funcțiune a capacităților de producție din combinat.

Au fost scoase în evidență o serie de soluții tehnice de principiu, folosite la realizarea combinatului, în premieră națională sau mondială, impuse de particularitățile amplasamentului de la Midia, pe linia consolidării terenului, protecției mediului înconjurător și protejării utilajelor și echipamentelor împotriva coroziunii mediului marin.

În prima zi a lucrărilor, conduse de prof. dr. ing. C. Ionescu de la Institutul de Petrol și Gaze, Ploiești, au fost prezentate referate și comunicări privind probleme actuale ale exploatării instalațiilor din rafinării.

Pornindu-se de la exigențele specifice impuse proceselor tehnologice, în etapa actuală, de criză mondială energetică și de materii prime, de calitatea țițeiurilor disponibile, și de problemele noi și complexe ridicate de prelucrarea unor țițeiuri obținute prin procedee de extracție secundare și terțiare, lucrările prezentate au tratat probleme referitoare la implicațiile ce apar în procesele tehnologice și instalațiile respective.

O serie de lucrări au abordat probleme legate de desalinarea și deshidratarea țițeiurilor supuse prelucrării (S. Oprescu, D. Ostroveanu — I.C.I.T.P.R. Ploiești, S. Grigor — Rafinăria Vega, I. Apostol și M. Ion — Rafinăria Ploiești).

În strînsă legătură cu această problemă, o altă serie de comunicări s-au referit la posibilitățile și căile de mărire a capacității, îmbunătățirea performanțelor, reducerea consumurilor energetice și folosirea calculatoarelor de proces în instalații de distilare atmosferică a țițeiurilor și de distilare în vid a păcurii (G. C. Suciu, M. Pătrașcu, A. Nicoară, G. Dumitrașcu — I.P.G. Ploiești și T. Anghel — C.P. Brazi, S. Oprescu, I. Grozeanu — I.C.I.T.P.R. Ploiești; C. Mihăilescu — C. P. Teleajen).

Ambele categorii de lucrări au subliniat necesitatea continuării cercetărilor pentru stabilirea parametrilor optimi de funcționare a instalațiilor de desalinare în noile condiții. S-au produs modificări constructive în aceste instalații. Concluzia a fost că atît pentru asigurarea parametrilor optimi de desalinare cît și pentru recuperarea mai adîncă a căldurii în instalația D. A. V. este necesară revizuirea urgentă a schemei de schimb de căldură în acest tip de instalație în sensul măririi flexibilității, pentru o operare optimă în limite largi de variație a calității țițeiului. O lucrare care a stîrnit un viu interes a fost cea prezentată de C. Matei — C.P. Pitești, cu privire la intensificarea în ultimii ani a fenomenelor de coroziune din instalațiile de hidrofinare a benzinei.

Lucrarea pune în legătură aceste fenomene cu prezența clorului în benzina de distilare atmosferică — drept urmare a scăderii performanțelor desalinării și propune o serie de modificări constructive în instalația de hidrofinare a benzinei menite să asigure o rezolvare parțială a problemei.

Un alt grup de lucrări s-au referit la influența pe care o are noua conjunctură asupra procesului de cracare catalitică. Au fost abordate probleme privind influența variabilelor de operare asupra bilanțului termic. (A. Dumbravă — I.C.I.T.P.R. Ploiești), influența calității materiei prime asupra performanțelor procesului (V. Mangu — C.P. Pitești), lărgirea bazei de materii prime a instalației de cracare catalitică (N. Petre — C.P. Teleajen), depistarea în faza incipientă, prevenirea, limitarea efectelor și înlăturarea deranjamentelor și avariilor în instalații. (T. Andronache, D. Guiță — C.P. Midia) și prevenirea coroziunii (T. Balborea — C.P. Midia).

Un ultim grup de referate și comunicări s-a referit la căile actuale de adîncire a prelucrării țițeiului, creșterea eficienței produselor existente, metode moderne de operare, etc. (I. Farcaș, S. Voicu — I.C.I.T.P.R. Ploiești, T. Balborea — C.P. Midia, L. Delibaș — C.P. Midia, I. Zîrnă, E.L. Popescu, A. Nastasi, C. Savu, V. Ciort, C. Georgescu — I.C.I.T.P.R. Ploiești, B. Verdeș, S. Foarfecă — Rafinăria Dărmănești).

Lucrările din ziua a doua, conduse de dr. ing. G. Ivănuș de la I.I.T.P.I.C. București, s-au axat pe probleme privind punerea în funcțiune și exploatarea în siguranță a instalațiilor de piroliză.

Instalația de piroliză constituie sursa principală de materii prime (etilenă, propilenă etc.) pentru instalațiile petrochimice.

Complexitatea deosebită a acestei instalații ridică probleme majore de proiectare, montaj, punere în funcțiune, exploatare, întreținere și reparații.

O parte din comunicări au abordat probleme de cercetare care vizează lărgirea gamei de materii prime: „Copiroliza etanului și propanului cu izoparafine" (I. Bolocan, E. Bancovschi, E. Cuiban — I.P.G. Ploiești), „Aspecte privind piroliza unor fracțiuni petroliere lichide" (L. Georgescu, C. Ionescu, V. Teșcan — I.P.G. Ploiești), „Fabricarea olefinelor inferioare din gaz de sinteză" (G. Muscă, G. Pop, E. Pop, D. Ivănescu, G. Niculae, R. Boeru — I.E.C.B. București).

Alte lucrări au tratat unele probleme de exploatare legate, în special, de depunerile de cocs, în funcție de calitatea materiei prime folosite și de condiții de lucru, „Aspecte privind depunerile de cocs în lungul serpentinei de reacție a cuptoarelor de piroliză" (C. Ionescu, D. Besnea, D. Apostol — I.P.G. Ploiești), „Aspecte privind formarea cocsului la piroliza etanului" (R. Aron — C.P. Brazi, A. Băsescu, C. Ionescu — I.P.G. Ploiești).

Unele din lucrările prezentate s-au referit la modelarea și simularea unor reactoare din instalația de piroliză (G. Vargancsik, D.V. Mocanu — C.P. Midia, A. Boeru — C.P. Brazi, A. Isopescu — Centrul de Calcul al M.I. Ch.).

Lucrările prezentate și discuțiile purtate au reliefat interesul participanților pentru temele tratate în referate și comunicări. Dezbaterile au fost orientate spre aspectele aplicative cu reală utilitate pentru personalul de exploatare a instalațiilor de piroliză.

În încheierea lucrărilor mesei rotunde, prima de acest gen organizată la C.P. Midia, ing. C. Roncea, director general al Combinatului și prof. dr. ing. C. Ionescu au tras concluzii și au subliniat utilitatea unor astfel de acțiuni menite să asigure un schimb direct și liber de informații și experiență între cadre universitare, cercetători, proiectanți și specialiști din producție în vederea promovării progresului tehnic și generalizării experienței înaintate.

T. ANDRONACHE

MIRCEA IOVU
ELENA BĂDĂU

Noi tristioeteri

C.Z.: 547.279.1:547.544

Prin reacția de condensare a unor derivați clormetilați aromatici cu sarea de sodiu a di(p-tiolfenil)sulfurii au fost sintetizați noi tristioeteri. Tristioeterii sintetizați au fost transformați în sulfonele corespunzătoare, prin oxidare cu apă oxigenată 30%. Tristioeterii și sulfonele noi au fost caracterizate prin analiză spectrală în IR, UV și de ^1H—RMN.

Some new tristhioethers were synthesized by the condensation reaction of chloromethylaromatic derivatives with the sodium salt of di(p-tiolphenyl). The synthesized tristhioethers were converted into the corresponding sulphones by oxidation with H_2O_2 30%. The new tristhioethers and sulphones were characterized by spectral analysis in IR, UV and ^1H—NMR.

Синтезированы новые тристиоэфиры путем реакции конденсации некоторых ароматических хлорметилированных производных с натриевой солью ди[n-тиолфенил]сульфида. Окислением 30%-ной перекисью водорода синтезированные тристиоэфиры были превращены в соответствующие сульфоны. Новые тристиоэфиры и сульфоны были охарактеризованы при помощи ИК, УФ и ^{1}H-ЯМР спектрального анализа.

Se cunosc tristioeteri aromatici [1, 2] în care atomii de sulf sînt legați direct de nuclee aromatice, compuși care pot fi folosiți ca lubrifianți, lichide funcționale sau aditivi de antioxidare.

Considerînd tristioeterii, conținînd în molecula lor sulful legat de un radical aril și de un radical benzil, ca în bistioeterii obținuți anterior [3]:

$$Ar'-S-CH_2-Ar-CH_2-S-Ar'$$

sau ca în biseter-tioeteri [4]:

$$Ar'-CH_2-S-Ar-O-Ar-S-CH_2-Ar'$$

ca tioeteri micști, aril-arilmetilen-tioeteri, care ar trebui să aibă proprietăți diferite de ale tristioeterilor aromatici, s-a trecut la sinteza unor tristioeteri dintr-o clasă nouă, cu formulă generală:

$$Ar'-CH_2-S-Ar-S-Ar-S-CH_2-Ar'$$

Obținerea noilor tristioeteri s-a realizat prin condensarea sării de sodiu a di(*p*-tiolfenil)sulfurii cu derivați clormetilați aromatici; reacția a avut loc în mediu anhidru, prin îndepărtarea apei ce rezultă din reacția ditiolului cu hidroxidul de sodiu, sub forma unui azeotrop ternar etanol—benzen—apă.

Di(*p*-tiolfenil)sulfura a fost obținută prin reducerea disulfonilclorurii difenilsulfurii, care, la rîndul ei, s-a obținut prin clorosulfonarea difenilsulfurii:

$$C_6H_5-S-C_6H_5 + ClSO_3H \xrightarrow{-2H_2O} \rightarrow$$

$$\rightarrow ClO_2S-C_6H_4-S-C_6H_4-SO_2Cl$$

$$ClO_2S-C_6H_4-S-C_6H_4-SO_2Cl \xrightarrow{SnCl_2} \rightarrow$$

$$\rightarrow HS-C_6H_4-S-C_6H_4-SH-$$

$$HS-C_6H_4-S-C_6H_4-SH \xrightarrow[-2H_2O]{+2NaOH} \rightarrow$$

$$\rightarrow Na^+\,{}^-S-C_6H_4-S-C_6H_4-S^-Na^+$$

$$Na^+\,{}^-S-C_6H_4-S-C_6H_4-S^-Na^+ +$$

$$+ 2ClCH_2-Ar \xrightarrow{-2NaCl} \rightarrow$$

$$\rightarrow Ar-CH_2-S-C_6H_4-S-C_6H_4-S-CH_2-Ar$$

Deoarece reactivitatea compușilor clormetilați folosiți este foarte mare, pe de o parte, iar pe de alta ionul ditiofenoxid este un agent nucleofil puternic, reacția de formare a tristioeterilor decurge cu viteze relativ mari, la temperaturi între 50 și 70°C.

Prin încălzirea noilor tristioeteri cu un exces de apă oxigenată în mediu de acid acetic la reflux, timp de două ore, are loc oxidarea celor trei grupe tioeterice la grupe sulfonice, obținîndu-se noi trissulfone, cu formulă generală:

$$Ar-CH_2-SO_2-C_6H_4-SO_2-C_6H_4-SO_2-CH_2-Ar$$

Prof. dr. doc. chim. MIRCEA IOVU și chim. ELENA BĂDĂU, Institutul de Medicină și Farmacie—București. Facultatea de Farmacie.

Partea experimentală

Materii prime

Reactivi comerciali:

Difenilsulfura, $C_6H_5-S-C_6H_5$, produs U.C.B. Organica, *t.f.* = 115°C/3 mm.

Clorura de benzil, $C_6H_5-CH_2Cl$, produs Fluka AG, 99%, *t.f.* = 175°C, $n_D^{20} = 1{,}539$

p-Clorbenzil clorură, $Cl-C_6H_4-CH_2Cl$, produs Fluka, AG, 98%, *t.f.* = 27—29°C.

Reactivi sintetizați

p,p'-Disulfonilclorura difenilsulfurii, $ClO_2S-C_6H_4-S-C_6H_4-SO_2Cl$, a fost obținută prin clorosulfonarea difenilsulfurii [5].

Di(*p*-tiolfenil)sulfura, $HS-C_6H_4-S-C_6H_4-SH$, a fost obținută prin reducerea disulfonilclorurii corespunzătoare cu $SnCl_2$ și acid acetic [6].

Sinteza noilor compuși

Condensarea sării de sodiu a di(p-tiolfenil)sulfurii cu clorura de benzil

Într-un balon de 100 ml, prevăzut cu refrigerent ascendent, se introduc 2,5 g (0,01 moli) di(*p*-tiolfenil)-sulfură, 0,8 g (0,01 moli) hidroxid de sodiu și 40 ml etanol abs. Amestecul se încălzește la reflux pînă la reacția completă a ditiolului cu hidroxid de sodiu.

Pentru îndepărtarea apei rezultate se adaugă 10 ml benzen și se distilă 20 ml amestec azeotrop etanol—benzen—apă.

În suspensia rămasă se adaugă, în picătură, sub agitare, 2,52 g (0,02 moli) clorură de benzil. Are loc o reacție slab exotermă, cu formarea unui precipitat. Pentru perfectarea reacției, amestecul se încălzește la reflux 3—4 ore. După răcire, precipitatul se filtrează la vacuum, se spală cu 2 ml etanol, apoi cu apă distilată, pe filtru, de mai multe ori.

După completa dizolvare și îndepărtare a clorurii de sodiu, precipitatul se spală cu 1—2 ml etanol.

Rezultă 3,2 g bis(benziltio-*p*-fenil)sulfură cu *t.t.* = = 128°C. Randament 90,5%. După recristalizare din etanol—benzen (1:1), *t.t.* = 130°C.

Obținerea tristioeterilor din această clasă (tabelul 1) a fost realizată în condiții similare.

Oxidarea bis(benziltio)-p-fenil)sulfurii la bis(benzil-sulfonil-p-fenil)sulfonă

Într-un balon de 100 ml se dizolvă, la încălzire, 0,43 g (0,001 moli) bis(benziltio-*p*-fenil)sulfură în 10 ml acid acetic glacial. Peste soluția obținută se introduc 4 ml H_2O_2 30%.

Amestecul se încălzește 2 ore la reflux slab, apoi se lasă în repaus 24 ore. Precipitatul obținut se filtrează la vacuum, se spală cu apă și se usucă.

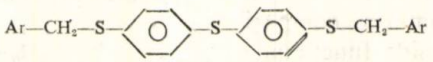
S-a obținut 0,35 g bis(benzilsulfonil-*p*-fenil)sulfonă cu *t.t.* = 340°C. Randament 69,3%.

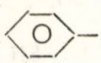
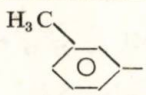
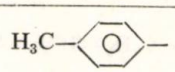
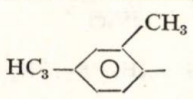
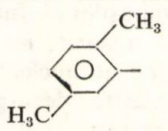
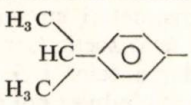
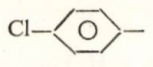
Celelalte trissulfone din tabelul 2 s-au obținut în mod similar.

Aparatură și metode de caracterizare

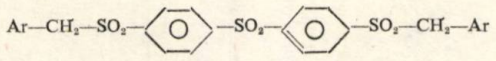
Determinarea carbonului și hidrogenului s-a efectuat prin combustie în tehnica semimicro.

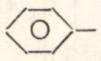
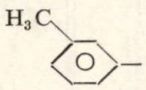
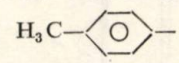
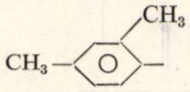
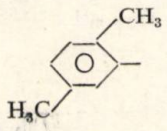
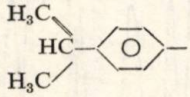
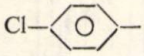
Tabelul 1



Nr. crt.	Ar	Formula moleculară M	C % calculat/ găsit	H % calculat/ găsit	S % calculat/ găsit	t. t. °C	η, %	λ, nm	$\varepsilon_{max.}$
1		$C_{26}H_{22}S_3$ 430,61	72,51 / 72,10	5,14 / 5,61	22,33 / 22,36	130	90,5	280	20 900
2		$C_{28}H_{26}S_3$ 458,66	73,31 / 73,55	5,71 / 6,29	20,96 / 21,04	76	70,8	280	21 700
3		$C_{28}H_{26}S_3$ 458,66	73,31 / 73,49	5,71 / 5,98	20,96 / 21,10	149	86,7	278	22 100
4		$C_{30}H_{30}S_3$ 486,72	74,02 / 73,80	6,21 / 6,65	19,76 / 19,82	147	74,4	278	21 600
5		$C_{30}H_{30}S_3$ 486,72	74,02 / 73,57	6,21 / 6,20	19,76 / 19,74	75	78,5	278	21 000
6		$C_{32}H_{34}S_3$ 514,27	74,73 / 74,62	6,66 / 6,47	18,70 / 18,57	83	77,8	283	20 700
7		$C_{26}H_{20}Cl_2S_3$ 499,51	62,51 / 63,00	4,03 / 4,27	19,25 / 19,40	155	79,5	280	22 800

Tabelul 2



Nr. crt.	Ar	Formula moleculară M	C % calculat/găsit,	H % calculat/găsit	S % calculat/găsit	t.t., °C	η, %
1		$C_{26}H_{22}O_6S_3$ 526,61	59,28 / 59,71	4,21 / 3,89	18,26 / 18,22	340	69,3
2		$C_{28}H_{26}O_6S_3$ 554,66	60,62 / 60,40	4,72 / 4,32	17,34 / 17,26	284	63,3
3		$C_{28}H_{26}O_6S_3$ 554,66	60,62 / 60,67	4,72 / 4,83	17,34 / 17,28	367	69,2
4		$C_{30}H_{30}O_6S_3$ 582,72	61,83 / 62,04	5,18 / 5,46	16,50 / 16,85	301	68,1
5		$C_{30}H_{30}O_6S_3$ 582,72	61,83 / 62,34	5,18 / 5,45	16,50 / 16,72	256	67,2
6		$C_{32}H_{34}O_6S_3$ 610,77	62,92 / 63,18	5,61 / 5,80	15,74 / 15,97	296	64,4
7		$C_{26}H_{20}Cl_2O_6S_3$ 595,68	52,42 / 52,90	3,38 / 3,36	16,14 / 16,12	322	68,1

Determinarea sulfului s-a efectuat prin oxidarea la sulfat după Kasterina [8].

Spectrele în IR au fost înregistrate cu un spectrofotometru Specord-75 Carl Zeiss Jena, folosind tehnica pastilării cu KBr.

Spectrele în UV au fost înregistrate cu un spectrofotometru Specord UV-vis, Carl Zeiss Jena, la soluții în etanol.

Spectrele de RMN au fost înregistrate cu un aparat Varian A-60, la soluții în DMSO deuterat și având ca standard intern TMS.

Rezultate și discuții

În tabelele 1 și 2, sînt prezentați noii tristioeteri și noile trissulfone, temperaturile de topire, randamentele și rezultatele analizei elementare cantitative de carbon, hidrogen și sulf.

Tristioeterii sînt compuși solizi, cu temperaturi de topire ce depind de numărul și poziția substituenților pe nucleele aromatice periferice.

Oxidarea celor trei grupe tioeter din molecula tristioeterilor la grupe sulfonă conduce la o creștere considerabilă a temperaturilor de topire și la o scădere a solubilității, astfel încît trissulfonele au temperaturi de topire foarte ridicate și sînt practic insolubile în alcool, benzen, ciclohexan și alți solvenți organici obișnuiți.

Structura noilor tristioeteri a fost confirmată de analiza spectrală în UV, IR și de ^{1}H-RMN.

Caracterizări spectrale

Analiza spectrelor de rotație-vibrație înregistrate la pastile cu KBr indică existența benzilor caracteristice vibrațiilor de valență ν_{CH} de nucleele aromatice vibrațiilor de valență ν_{CH_2} și ν_{CH_3}, a vibrațiilor de valență caracteristice legăturii C≡≡C, precum și unele benzi datorate vibrațiilor de deformație γ_{CH} ale atomilor de hidrogen rămași pe nucleele aromatice.

De exemplu, în spectrul bis(benziltio-*p*-fenil)sulfurii (fig. 1), care conține nuclee aromatice monosubstituite și disubstituite, apar în regiunea 3 100—3 000 cm^{-1} trei benzi, la: 3 085, 3 050 și 3 030 cm^{-1}, datorate, desigur, vibrațiilor de valență ν_{CH} ale nucleelor aromatice.

Benzile de la 2 850 și 2 926 cm^{-1} au fost atribuite vibrațiilor de valență simetrică și antisimetrică a grupelor CH_2.

Vibrația de valență $\nu_{C≡≡C}$ produce o absorbție intensă în regiunea 1 600—1 450 cm^{-1}, în această regiune apărînd trei benzi, la 1 470, 1 450 și 1 490 cm^{-1}.

Banda intensă de la 800 cm^{-1} a fost atribuită vibrației de deformație γ_{CH} și corespunde nucleelor aromatice *p*-disubstituite, în timp ce benzile de la 700 și 760 cm^{-1} sînt caracteristice nucleelor aromatice monosubstituite.

Cu toate că în molecula noilor tristioeteri există trei atomi de sulf, legătura C—S nu a putut fi pusă în evidență, întrucît absorbțiile datorate acestei legături sînt slabe și apar într-o regiune în care au loc numeroase alte absorbții.

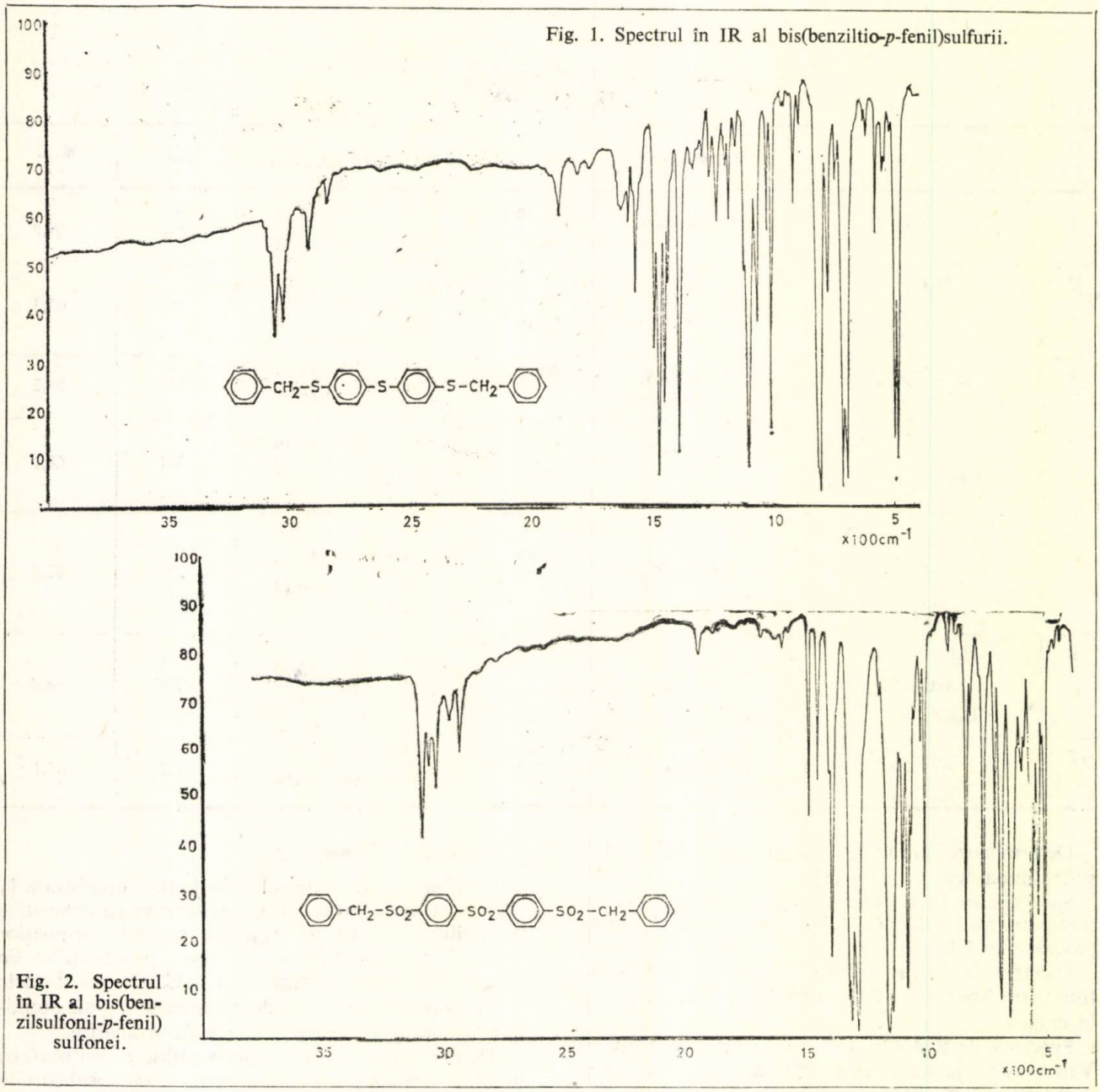


Fig. 1. Spectrul în IR al bis(benziltio-*p*-fenil)sulfurii.

Fig. 2. Spectrul în IR al bis(benzilsulfonil-*p*-fenil) sulfonei.

În spectrele în IR ale trissulfonelor s-au identificat şi benzile vibraţiilor de valenţă ale grupelor SO_2, care nu existau în spectrele tristioeterilor. Astfel, benzile foarte intense de la 1 330, 1 320 şi 1 290 cm^{-1} din spectrul bis(benzilsulfonil-*p*-fenil)sulfonei au fost atribuite vibraţiei ν_{SO_2} asim., iar cele de la 1 150 şi 1 140 cm^{-1}, de asemenea intense, vibraţiei de valenţă ν_{SO_2} sim. (fig. 2).

Spectrele electronice ale tristioeterilor efectuate la soluţii etanolice au fost comparate cu spectrul difenilsulfurii.

Literatura de specialitate conţine numeroase date asupra structurii difenilsulfurii, comportarea ei în ultraviolet formînd subiectul a numeroase discuţii [9, 10].

Interpretarea spectrului în UV al difenilsulfurii a fost făcută plecînd de la constatarea că atomul de sulf nu poate fi conjugat în acelaşi timp cu ambele nuclee benzenice, avînd în vedere necoplaneitatea moleculei de difenilsulfură, care reduce în mare măsură acţiunea conjugativă dintre inelele benzenice prin intermediul sulfului. După poziţia şi intensitatea sa, banda de la lungimea de undă mai mică (250 nm) a fost identificată ca o formă perturbată a tranziţiei B_2 a cromoforului π^6 benzenoid; banda de la lungimi de undă mai mari (274 nm) este atribuită unei forme similar perturbate a tranziţiei cromoforului de 8 electroni, numit convenţional $\pi^8_{(s)}$, constituit dintr-o pereche de electroni neparticipanţi în conjugare cu cei 6 electroni π benzenici.

Se constată că substituţia în para, para prim a difenilsulfurii cu grupe benziltio, aduce modificări în poziţia şi intensitatea maximelor de absorbţie.

Trissulfura prezintă o singură bandă lată de absorbţie, la care se poate distinge un umăr de 274 nm, un maxim de 280 nm şi un alt umăr de 303 nm (fig. 3). Ultimele maxime corespund, desigur, tranziţiilor electronice din nucleele benzenice conjugate cu atomi

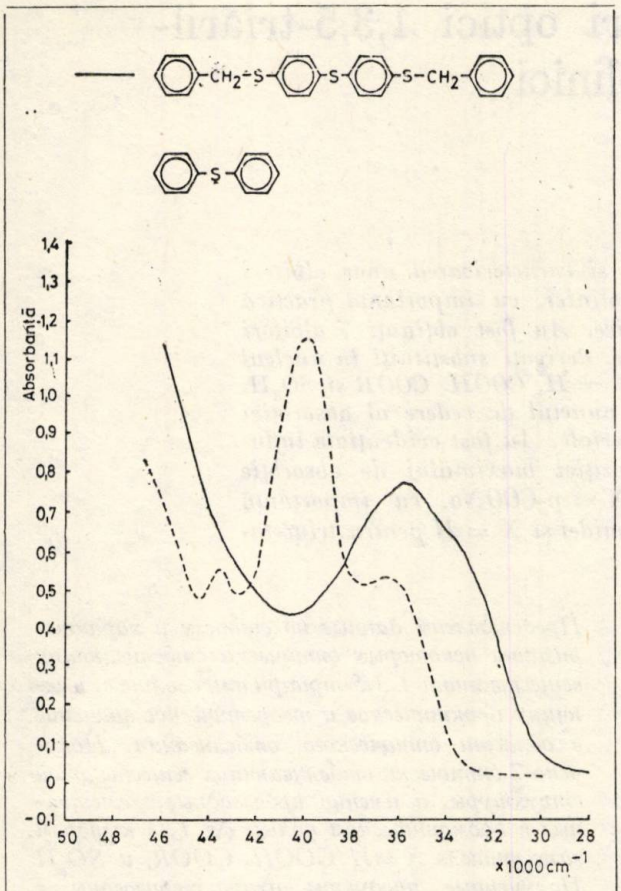


Fig. 3. Spectrele în UV ale difenilsulfurii și bis(benziltio-*p*-fenil)sulfurii.

Astfel, în spectrul bis(*p*-izopropilbenziltio-*p*-fenil)-sulfurii (fig. 4), protonii grupelor CH_3 din radicalii izopropil au fost identificați prin dubletul centrat la 1,26 p.p.m., valoare apropiată de aceea la care se găsește cel atribuit aceloraşi protoni din eter-bistio-eterul cu structură similară [4].

Datorită cuplării cu spinii grupelor metil vecine, protonul de la atomul de carbon terțiar produce un multiplet centrat la 2,87 p.p.m.

Pentru grupele CH_2 dezecranate de vecinătatea sulfului și a inelelor aromatice se obține un singlet la 4,23 p.p.m.

Protonii nucleelor aromatice (substituite cu grupe similare) produc un singlet larg situat la 7,19—7,25 p.p.m.

Concluzii

S-au sintetizat noi tristioeteri prin condensarea sării de sodiu a di(*p*-tiolfenil)sulfurii cu compuși clormetilați aromatici. Prin oxidarea tristioeterilor s-au obținut noi trissulfone.

Structura noilor compuși, dedusă din ecuațiile chimice de sinteză, a fost confirmată de analiza spectrală în IR, UV și de ^{1}H-RMN.

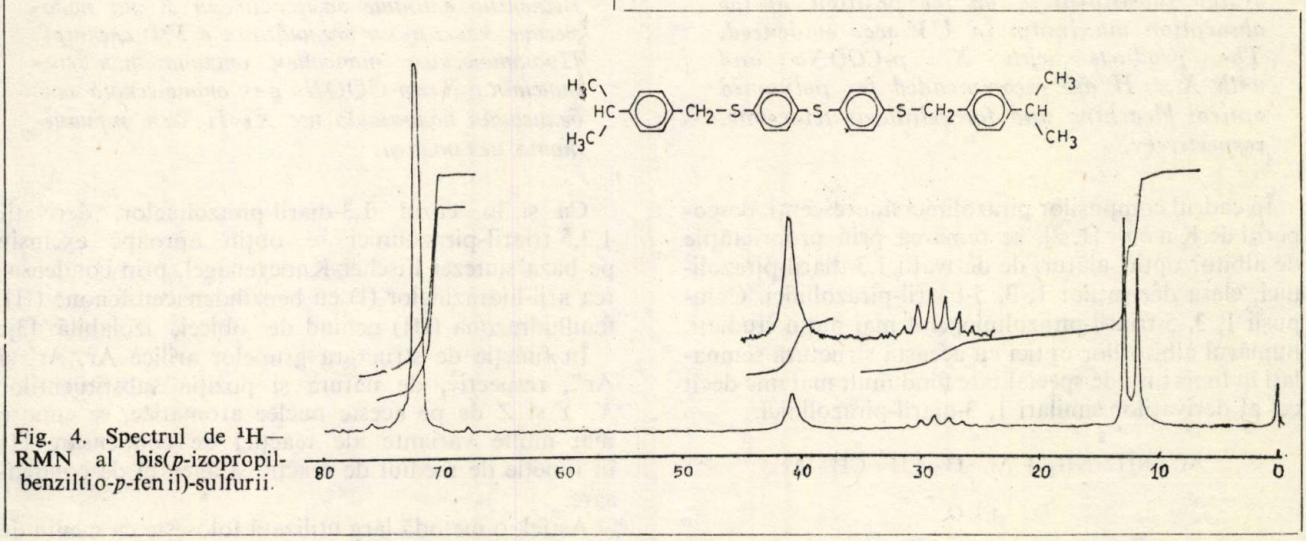


Fig. 4. Spectrul de ^{1}H—RMN al bis(*p*-izopropil-benziltio-*p*-fenil)-sulfurii.

Bibliografie

1. CAMPBELL, J. R., Brevet S.U.A., 3311665, 1967; C. A., **67**, 1967, 81916 w.
2. KARRE, F. și FAROOG, S., Brevet R.F.G., 2516382, 1975; C. A., **84**, 1976, 89819 w.
3. IOVU, M. și ANGELESCU, A., Rev. Roumaine Chim., **18**, 1973, p. 263.

de sulf. Banda intensă de la 280 nm poate fi atribuită cromoforului $\pi^8_{(s)}$. Se poate presupune că banda de la 303 nm se datorește tranzițiilor unui sistem alcătuit din patru electroni ai celor doi atomi de sulf legați în para de un nucleu benzenic și 6 electroni π, numit convențional $\pi^{10}_{(s)}$.

Spectrele de ^{1}H-RMN obținute la soluții în DMSO deuterat cuprind semnale care corespund perfect speciilor de protoni din formulele de structură deduse din ecuațiile chimice de sinteză.

4. IOVU, M. și BĂDĂU, E., Rev. Roumaine Chim., **16**, 1981, p. 1149
5. SUTTER, C. M. și SCRUTCHFIELD, P. A., J. Amer. Chem. Soc. **58**, 1936, p. 54.
6. SUTTER, C. M., J. Amer. Chem. Soc. **53**, 1931, p. 1112.
7. VANSHEIDT, A. A., MELNIKOVA, E. P. și KUHAREVA, L. V., J. Priklad. Him. **23**, 1960, p. 2 151.
8. KASTERINA, T. N. și KALININA, L. S., „Analiza chimică a rășinilor sintetice și a materialelor plastice" (trad. l. rusă), Ed. Tehnică, București 1965, p. 42.
9. ROBERTSON, W., W și MATSEN, F. A., J. Amer. Chem. Soc., 72, 1950, p. 5 250.
10. MANGINI, A. și PASSERINI, R., J. Chem. Soc., 1956, p. 4 954.

Intrat în redacție: 22.XI.1984

IOAN PREJMEREANU
IULIANA CÎMPEANU

Albitori optici 1,3,5-triaril-pirazolinici

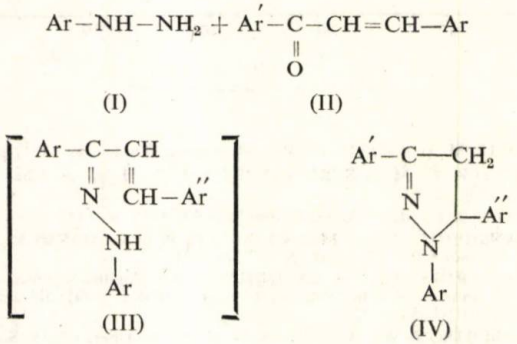
C.Z.: 667.828

Sînt prezentate date privind sinteza și caracterizarea unor albitori optici de tipul 1,3,5 - triaril - pirazolinici, cu importanță practică și teoretică în domeniul albirii optice. Au fost obținuți 7 albitori optici pe această structură, respectiv, derivați substituiți în nucleul aromatic nr. 1, în care substituentul X = H, COOH, COOR și SO_3H. Produsele au fost caracterizate din punctul de vedere al absorbției în IR, UV cît și al comportării tinctoriale. Au fost evidențiate influențele substituentului X asupra poziției maximului de absorbție în UV. Se detașează compușii cu X = p-COONa, cu importanță practică pentru albirea optică a poliamidei și X = H pentru triacetatul de celuloză.

Data are presented regarding the synthesis and characterization of some optical bleaching agents of the 1,3,5-triaryl-pyrazolinic type, which have practical and theoretical importance in the field of optical bleaching; 7 optical bleaching agents with this structure were obtained, respectively derivatives substituted in the aromatic nucleus no. 1, in which the substituent X = H, COOH, COOR and SO_3H. The products were characterized from the point of view of absorption in IR, UV and of the tinctorial behaviour. The influence of the substituent X on the position of the absorption maximum in UV was evidenced. The products with X = p-COONa and with X = H are recommended for polyamid optical bleaching and for cellulosis triacetate, respectively.

Представлены данные по синтезу и характеризации некоторых оптически отбеливающих веществ типа 1,3,5-триарилпиразолинов, имеющих практическое и теоретическое значение в области оптического отбеливания. Получено 7 оптически отбеливающих веществ этой структуры, а именно производные, замещенные в ароматическом кольце № 1, в котором заместитель X=H, COOH, COOR, и SO_3H Полученные продукты охарактеризованы с точки зрения поглощения в области ИК и УФ, а также поведения при окрашивании. Выявлено влияние заместителя X на положение максимума поглощения в УФ спектре. Практическим значением отличаются соединения с X=p-COONa для оптического отбеливания полиамида и с X=H для триацетата целлюлозы.

În cadrul compușilor pirazolinici fluorescenți, descoperiți de K n o r r [1, 2], se remarcă prin proprietățile de albitor optic, alături de derivații 1,3-diaril-pirazolinici, clasa derivaților 1, 3, 5-triaril-pirazolinici. Compușii 1, 3, 5-triaril-pirazolinici sînt mai puțin studiați, numărul albitorilor optici cu această structură semnalați în literatura de specialitate fiind mult mai mic decît cel al derivaților similari 1, 3-diaril-pirazolinici.



(I) (II) (III) (IV)

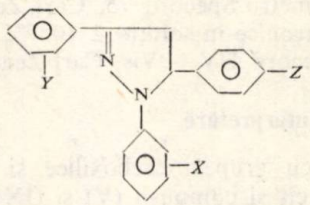
Ca și în cazul 1,3-diaril-pirazolinelor, derivații 1,3,5-triaril-pirazolinici se obțin aproape exclusiv pe baza sintezei Fischer-Knoevenagel, prin condensarea aril-hidrazinelor (I) cu benzilidenacetofenone (II), fenilhidrazona (III) nefiind de obicei, izolabilă [3]:

În funcție de structura grupelor arilice Ar, Ar′ și Ar″, respectiv, de natura și poziția substituenților *X*, *Y* și *Z* de pe aceste nuclee aromatice, se cunosc mai multe variante ale reacției de condensare (1) în funcție de mediul de reacție și agentul de condensare.

Astfel, o metodă larg utilizată folosește ca mediu de reacție alcoolul etilic anhidru [4—7], agentul de condensare fiind alcalin, de tip NaOH sau KOH, pentru $X = H, SO_3H$; $Y = H$ și $Z = H$ [4, 5]. Pentru $X = H$, $Y = Hlg$, $Z = H$ [45], agentul de condensare poate lipsi, reacția avînd loc, ușor, la încălzire. Pentru $X = SO_3H$, $Y = Hlg$, $Z = H$, Hlg, alchilamide, se recomandă să se conducă reacția în alcool etilic, hidratat cu cantități variabile de apă [8, 9]. Sinteza se poate realiza tot în mediu de alcool etilic, cu un agent de condensare acid, de tip mineral [8, 10] sau de tip acid acetic [11—14], pentru $X = H, C_6H_5$, Hlg, COOH, $Y = H$, $Z = H$, C_6H_5, Hlg. Sînt

Chim. IOAN PREJMEREANU, Întreprinderea de Medicamente și Coloranți „Sintofarm"—București.
Ing. IULIANA CÎMPEANU, Întreprinderea „Acumulatorul"—București.

Tabelul 1



Nr. crt.	X	Y	Z	Indicații bibliografice
1	H	H	H	[15, 20—28]
2	*o*-OH	H	H	[12]
3	*m*-acid	H	H	[22]
4	*m*- și *p*-SO_3H	H	H	[16]
5	*m*- și *p*-SO_3H	H, alți substituenți	H	[9]
6	*p*-Br	H	H	[29]
7	*p*-CHO	H	H	[30]
8	2-OH-3,4,5,6-Cl	Cl	H	[12]
9	2-OH-5-C_6H_5	Cl	H	[12]
10	2-OH-5-$COOC_2H_5$	Cl	H	[12]
11	*p*-SO_2CH_3	*p*-Cl	H	[20]
12	H	*p*-Cl	H	[18]
13	*p*-CHO	*p*-Cl	H	[30]
14	H	*p*-Br	H	[18]
15	H	*m*-I	H	[5]
16	H	*p*-I	H	[5]
17	*p*-SO_2CH_3	*p*-F	H	[20]
18	*p*-CHO	*p*-CH_3	H	[30]
19	H	*p*-C_6H_5	H	[8]
20	*p*-Cl	2,3-OCH	H	[22]
21	H	H	*p*-OCH_3	[31]
22	H	H	OC_2H_5	[6]
23	H	H	*p*-Br	[5]
24	H	H	*o*-Cl	[31]
25	H	H	*p*-Cl	[18]
26	H	*o*-OH	*o*-ClC_6H_4	[31]
27	H	*o*-OH	*m*-ClC_6H_4	[31]
28	H	*o*-OH	*p*-ClC_6H_4	[31]
29	H	*p*-F	*p*-FC_6H_4	[7]
30	H	*p*-C_6H_5	*p*-C_6H_5—C_6H_4	[11]
31	H	3-CH_3-4F	*p*-FC_6H_4	[15]
32	*m*-SO_3H	substituenți	*R*-C_6H_4	[9]
33	*p*-SO_3H	substituenți	*R*-C_6H_4	[9]
34	H	H	*m*-Cl	[31]

cunoscute și condensări în alcool metilic [15] sau apă [16] în cataliză acidă, pentru $X = SO_3H$.

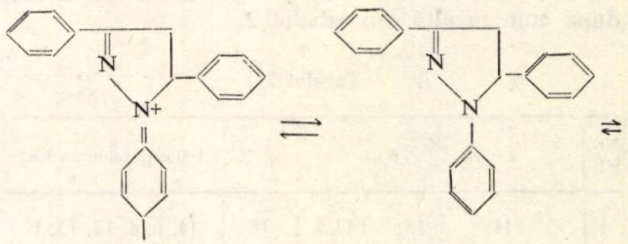
Sinteza derivaților 1, 3, 5-triaril-pirazolinici se poate realiza și prin condensarea trimoleculară a benzaldehidei simple sau substituite cu acetofenone și aril-hidrazine, în mediu de alcool metilic, etilic sau butilic și cataliză bazică de tip NaOH sau KOH [17—19].

Reacția de condensare are loc, fie la temperatura camerei, caz în care timpul reacției este de ordinul a 48—72 h, sau la reflux, timp de 2—6 h. Se recomandă un exces de componentă aril-hidrazinică.

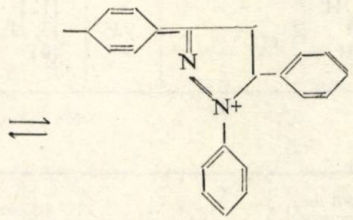
Pe baza acestor metode, au fost sintetizați compuși de tipul 1, 3, 5-triaril-pirazolinelor (IV), cu proprietăți specifice de albitor optic, compuși prezentați în tabelul 1.

Absorbția radiațiilor în domeniul 350—400 nm, caracteristică albitorilor optici, se atribuie, de obicei, prezenței unui sistem rezonant în cadrul moleculei, care însă este mai greu de evidențiat în cazul albitorilor optici pirazolinici, decît pentru alte sisteme stilbenice sau cumarinice.

Investigațiile lui W i l e y [32] asupra constituției moleculei pirazolinice și absorbției în UV au fost neconcludente. N e u n h ö f f e r și R a s a h l au propus [33] un sistem rezonant între două stări limită mezomere (IV, a) și (IV, b).

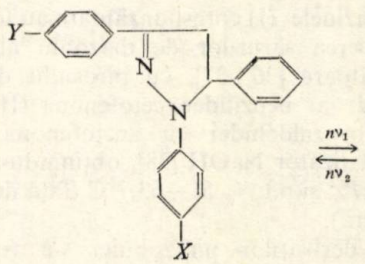


(IV a) (IV)

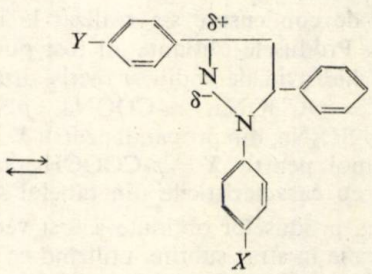


(IV, b)

Alte cercetări [34] implică o altă stare excitată a derivaților pirazolinici, respectiv, (IV c), în care substituenții *Y* atrăgători de electroni, favorizează structura excitată (IV c), pe cînd cei respingători de electroni defavorizează această stare.



(IV)



(IV c)

Se afirmă că natura substituentului *X* nu are influență asupra poziției maximului de absorbție [34].

Partea experimentală

În scopul aprofundării efectelor naturii și poziției substituenților X asupra proprietăților de albire optică, a afinității față de diversele suporturi de aplicare, cît și pentru realizarea unor corelații între structură și absorbția în UV a acestor produse, s-au studiat sinteza și proprietățile unor albitori optici 1, 3, 5-triaril-pirazolinici pentru $X = H$, COOH, COOR și SO_3H, $Y = Z = H$.

Astfel de produse sînt semnalate în literatură, după cum rezultă din tabelul 2.

Tabelul 2

Nr. crt.	X	p.t., °C	η, %	Indicații bibliografice
1	H	135—137,5	78	[4, 6, 8, 12, 15, 17, 18, 31, 35]
2	*p*-COOH	220—221	—	[14, 22]
3	*m*-COOH	—	—	[12]
4	*p*-SO_3H	—	92	[3, 9, 16]
5	*m*-SO_3H	—	—	[9]

Spectrele în IR au fost efectuate în pastilă de KBr cu un spectrometru Specord 75, Carl Zeiss Jena, iar spectrele electronice în soluție $2 \cdot 10^{-3}$% cu spectrofotometru Specord UV — Vis, Carl Zeiss Jena.

Rezultate și interpretare

Produsele cu grupări carboxilice și sulfonice în formă acidă, cît și compușii (V) și (IX) sînt practic insolubili în apă, spre deosebire de sărurile de sodiu a căror solubilitate în apă crește în ordinea următoare, în funcție de natura și poziția substituentului X:

m-COONa < *m*-SO_3Na < *p*-COONa < *p*-SO_3Na < *o*-SO_3Na

Derivații sintetizați au fost caracterizați prin spectre în IR și UV și prin studiul comportării tinctoriale.

Spectre în IR

Principalele grupe funcționale din moleculele compușilor (V—XII) au fost caracterizate prin spectroscopie în IR, principalele date pentru structurile (V—VIII) și (XII) fiind prezentate în tabelul 5.

Prezența inelului ciclopentenic a fost evidențiată prin maximul de absorbție din regiunea 930—982 cm^{-1}, în concordanță cu datele din literatură [39].

Tabelul 3

Nr. crt.	Tipul de structură	X	Moli I	Moli II	Agent de condiționare		Solvent	
					natură	moli	natură	volum ml
1	V	H	0,0345	0,023	NaOH	0,0175	EtOH	115
2	VI	*p*-COONa	0,15	0,1	NaOH	0,075	EtOH	500
3	VII	*m*-COONa	0,1	0,067	NaOH	0,05	EtOH	330
4	VIII	*o*-COOH	0,083	0,055	NaOH	0,04	EtOH	175
5	IX	*p*-$COOCH_3$	0,094	0,063	NaOH	0,045	EtOH	315
6	X	*p*-SO_3Na	0,12	0,1	HCl	0,04	apă	500
7	XI	*m*-SO_3Na	0,15	0,05	HCl	0,04	apă	250
8	XII	*m*-SO_3Na	0,08	0,072	HCl	0,04	apă	500

Arilhidrazinele (I) corespunzătoare au fost obținute prin reducerea sărurilor de diazoniu ale aminelor corespunzătoare [36, 37], cu pirosulfit de sodiu în mediu acid, iar benzilidenacetofenona (II) prin condensarea benzaldehidei cu acetofenonă în alcool etilic și catalizator NaOH [38], obținîndu-se produsul cu $\eta = 56,7$% și p.t. = 51—53,7°C (față de 50—54°C, în literatură).

Sinteza derivaților pirazolinici s-a realizat prin condensarea arilhidrazinelor (I) cu benzilidenacetofenona (II), conform reacției (1), în condițiile prezentate în tabelul 3.

Reacția de condensare s-a realizat la reflux, timp de 5—7 h. Produsele obținute au fost purificate prin tratare cu hidroxid de sodiu și recristalizate din apă pentru $X = p$-COONa, *m*-COONa, *p*-SO_3Na, *m*-SO_3Na și *o*-SO_3Na, din propanol pentru $X = o$-COOH și din etanol pentru $X = p$-$COOCH_3$, obținîndu-se produsele cu caracteristicile din tabelul 4.

Puritatea produselor obținute a fost verificată prin cromatografie în strat subțire, utilizînd ca fază staționară silicagel (HP-TLC-Alufolien Kiesegel 60 F_{254}) și oxid de aluminiu (DC-Alufolien Aluminiumoxid 150 F_{254} neutral — tip T) iar ca eluenți, sistemele butanol: piridină: apă (3:1:1) și butanol: acid acetic: apă (3:1:1).

Legăturile C—N și C=N au fost evidențiate prin prezența unor benzi de absorbție în regiunile 1 240—1 260 cm^{-1}, 1 290—1 310 cm^{-1} și, respectiv, 1 657—

Tabelul 4

Nr. crt.	Tipul de structură	X	Masa moleculară	p.t., °C	η, %	Aspect
1	V	H	298	134—137	80,9	paiete albe
2	VI	*p*-COONa	364	214—218	73	paiete alb-gălbui
3	VII	*m*-COONa	364	197—200	73,5	paiete albe
4	VIII	*o*-COOH	342	283—285	23,5	pulbere albă
5	IX	*p*-$COOCH_3$	356	202—207	23,6	paiete gălbui
6	X	*p*-SO_3Na	400	—	93,8	paiete gălbui
7	XI	*m*-SO_3Na	400	—	50	ace gălbui
8	XII	*o*-SO_3Na	400	—	27,7	amorf gălbui

Tabelul 5

Nr. crt.	Tipul de structură	X	Vibraţii de forfecare a atomilor de H, cm^{-1}			Vibraţii ale legăturilor ν_{C-C}, cm^{-1}			Vibraţii ale inelului ciclopentenic, cm^{-1}		Vibraţiile valenţei ν_{C-N}, cm^{-1}		Vibraţiile valenţei $\nu_{C=N}$, cm^{-1}	Vibraţiile valenţei COO^{-1}, cm^{-1}		Vibraţiile grupei C=O, cm^{-1}
			Ar. monosubstituit	Ar. disubstituit												
1	V	H	743	—	—	1 460	1 477	1 580	940	977	1250	1310	1660	—	—	—
2	VI	*p*-COONa	743	—	820	1 460	1 477	1 590	930	960	1260	1307	1657	1564	1428	—
3	VII	*m*-COONa	743	673	750	1 460	1 477	1 580	940	970	1253	1310	1660	1530	1410	—
4	VIII	*o*-COOH	—	—	—	—	—	1 573	940	982	1240	1290	1660	—	—	1654
5	XII	*o*-SO_3Na	743	—	738	1 460	—	1 573	—	960	1240	1303	—	—	—	—

$-1\,660\ cm^{-1}$. Se observă apariţia anormală la compusul (VIII) a unei benzi de absorbţie specifice grupei carbonil C=O, la 1654 cm^{-1}, ceea ce infirmă apartenenţa acestuia la tipul IV, respectiv, la derivaţii 1,3,5-triaril-pirazolinici.

Spectrele electronice

La compuşii studiaţi apar în domeniul UV maxime de absorbţie de tipul λ_1, λ_2, λ_3, specifice albitorilor optici. Maximele de absorbţie în UV ale derivaţilor (V—XII) sînt prezentate în tabelul 6.

Tabelul 6

Nr. crt.	Tipul de structură	X	Solvent	λ_1, Å	λ_2, Å	λ_3, Å
1	V	H	C_2H_5OH	2 185	2 481	3 528
2	VI	*p*-COONa	H_2O	2 186	2 485	3 644
3	VII	*m*-COONa	H_2O	bandă	—	3 544
4	VIII	*o*-COOH	C_3H_7OH	2 156	2 520	3 074
5	IX	*p*-$COOCH_3$	C_2H_5OH	2 170	2 520	3 641
6	X	*p*-SO_3Na	H_2O	2 083	2 650	3 570
7	XI	*m*-SO_3Na	H_2O	2 107	2 485	3 546
8	XII	*o*-SO_3Na	H_2O	2 106	2 585	3 270

Se observă de la început aceeaşi comportare anormală a compusului (VIII) pentru X = *o*-COOH, care prezintă un puternic efect hipsocrom în regiunea λ_3 ($\Delta\lambda = -454$ Å faţă de X = H). Lipsa fluorescenţei soluţiei acestui produs, lipsa caracteristicilor de albitor optic corelate cu anomaliile prezentate, duc la concluzia că nu este vorba de un produs pirazolinic de tipul (IV), ci de o altă structură, probabil, un produs de condensare intermoleculară a acidului *o*-hidrazobenzencarboxilic. O deplasare hipsocromă puternică se observă şi în cazul X = *o*-SO_3H ($\Delta\lambda = -258$ Å faţă de X = H), dar produsul (XII) păstrează caracteristicile de albitor optic, deşi efectul este mult diminuat.

În cazul substituenţilor atrăgători de electroni studiaţi, poziţia para provoacă în regiunea λ_3 un efect batocrom puternic (structura (VI): $\Delta\lambda = +116$ Å, (IX): $\Delta\lambda = +113$ Å, (X): $\Delta\lambda = +42$ Å). Se infirmă astfel unele afirmaţii din literatura de specialitate [34], respectiv, că natura substituentului X nu are influenţă asupra poziţiei maximului de absorbţie.

În poziţia meta, substituenţii produc o deplasare batocromă mai redusă ($\Delta\lambda = +16 - +18$ Å), atribuită sistemului cromofor, faţă de poziţia para, unde are loc un efect de complementaritate, datorită efectelor opuse ale celor doi substituenţi de pe nucleu.

Comportarea tinctorială

Derivaţii sintetizaţi au fost testaţi şi din punctul de vedere al afinităţii pe diferite suporturi textile, rezultatele fiind prezentate în tabelul 7.

Tabelul 7

Nr. crt.	Tipul de structură	X	Bumbac	Triacetat de celuloză	Poliamidă	Poliacrilonitril	Poliester
1	V	H	+	+ + +	+	=	=
2	VI	*p*-COONa	+	+ +	+ +	=	=
3	VII	*m*-COONa	+	+	+ +	=	=
4	IX	*p*-$COOCH_3$	+	+ +	+	=	=
5	X	*p*-SO_3Na	=	=	+ +	=	=
6	XI	*m*-SO_3Na	=	=	+ + +	=	=
7	XII	*o*-SO_3Na	=	=	=	=	=

= : nu are afinitate; + : afinitate mică; + + : afinitate medie; + + + : afinitate mare;

Se observă că, sub formă de sare de sodiu, produsele prezintă, în general, afinitate bună pe poliamidă şi triacetat de celuloză, obţinîndu-se următoarele serii de creştere a gradului de alb, în funcţie de natura şi poziţia substituentului X:

poliamidă nealbită optic: *p*-SO_3Na < *m*-SO_3Na < < *m*-COONa < *p*-COONa;

triacetat de celuloză nealbită optic: *p*-COONa < < *p*-$COOCH_3$ < H.

Concluzii

În lucrare sînt prezentate date de literatură privind sinteza şi caracterizarea unor albitori optici de tipul 1,3,5-triaril-pirazolinici, cu importanţă practică şi teoretică în domeniul albirii optice. Au fost studiate posibilităţile de obţinere a unor derivaţi substituiţi în nucleul aromatic Ar_1, realizîndu-se o caracterizare a acestora din punctul de vedere al absorbţiei în IR şi UV cît şi al comportării tinctoriale. Din seria studiată, se detaşează din punctul de vedere al importanţei practice, compuşii cu X = *p*-COONa pentru albirea optică a firelor poliamidice şi X = H, pentru triacetatul de celuloză.

Bibliografie

1. KNORR, L., Ann. Chem., **238**, 1887, p. 137.
2. KNORR, L. şi DUDEN, P., Ber. nr. **26**, 1893, p. 115.
3. VENKATARAMAN, K., The Chemistry of Synthetic Dyes, vol. 5, Acad. Press. N.Y. şi Londra, 1971, p. 611.
4. PEREYASLOVA, D. G., BONDARENKO, V. E. şi KRASOVITOKI, B. M., Khim. Geterosikl. Soedin, **1**, 114, 1969.
5. NEUNHOEFFER, O. şi ROSAHL, D., Ber. **86**, 226, 1953.
6. TISCHENKO, V., Metody Polercheniya Khim. Reaktivov, **10**, 97 1964, Chem. Abstr. **65**, 7168, 1966.
7. * * * Brevet Anglia nr. 1264671, 1972.
8. LAVRUSHIM, V. F., TSUKERMAN, S. V., BURYAKOVSKAYA, E. G. şi VINETSKAYA, Y. M., Prom. Khim. Reaktivov, **8**, 77, 1967.
9. KENDALL, J. D. şi DUFFIN, G. F., Brevet Anglia nr. 670857, 1952.
10. * * * Brevet R.F.G., nr. 1923702, 1970.
11. HAYES, F. N., HAUSBURG, E., NIELSEN, J. T., CALLAHAN, P. X. şi Mc. SELLERS, J. Org. Chem. **23**, 732, 1958.
12. RIED, W. şi WAGNER, K., Justus Liebigs Ann. Chem. ,**724**, 155, 1969.
13. JOSHI, K. C. şi JAUHOR, A. K., J. Indian Chem. Soc., **42**, nr. 10, 1965, p. 733.
14. STIG, V., Acta Chem. Scand., nr. 1, 1947, p. 54, Chem. Abstr. **42**, 1234, 1948.
15. LIN, J., RIVETT, D. E. şi WILSHIRE, J. F. K., Aust. J. Chem. **30**, nr. 3, 1977, p. 629.
16. KENDALL, J. D. şi DUFFIN, G. F., Brevet Anglia nr. 698253, 1953.
17. KRASOVITSKII, M. B. şi SLEZKO, G. F., Brevet U.R.S.S., nr. 239344, 1959.
18. SLEZKO, G. F., MALTSEVA, N. I. şi KRASOVITSKII, M. B., Automat Usoversh. Tekhnol. Khim. Proizvod. 1972, p. 135, Chem. Abstr. **79**, 5294, 1973.
19. ZUBANOVA, T. P. şi PEREYASLOVA, D. G., Monoocrist. Stsintill. Org. Lyuminofory, **5**, 1969, p. 115.
20. * * * Brevet Belgia, nr. 629875, 1963.
21. MIRCOVSKI, L. A., PEKERMAN, F. M. şi PETOSINA, A. A., „Liuminofory" Ed. Himiia, 1966, EMELIANOV, A. G. RASKINA, J. H., „Înălbitori optici şi aplicaţiile lor industriale", Ed. Tehnică, Bucureşti 1979.
22. * * * Brevet Anglia nr. 1114846, 1969.
23. * * * Brevet Olanda nr. 6608916, 1966.
24. * * * Brevet R.F.G., nr. 2827749, 1979.
25. * * * Brevet Franţa nr. 1484949, 1967.
26. POSSDANET, A. H., RAUSSOS, M. P. J. şi DUTHEIL, J., Brevet Franţa nr. 609, 1968.
27. * * * Brevet Elveţia nr. 415535, 1967.
28. * * * Brevet Belgia nr. 631367, 1963.
29. SZÜCS, L. şi BRADLEROVA, A., Z., Chem. **15**, nr. 12, 1975, p. 477
30. KULULYA, L. A., SHEVCHENKO, A. E., ZUBANOVA, T. P. şi PEREYASLOVA, D. G., St. sintill. Org. Lyuminofory, **3**, nr. 8, 1974. Chem. Abstr. **86**, 29707, 1977.
31. YAKOVENKO, V. I., ORGARESYAN, E. T., ZVOLINSKII, V. P. şi ZACHAROV, V. F., Khim. Farm. Zh., **10**, nr. 11, 1976, p. 197, Chem. Abstr. **86**, 106465, 1977.
32. WILEY, R. H., J. Org. Chem. **28**, 1959, p. 732.
33. NEUNHOFFER, O. şi RASAHL, D., Ber. **88**, 1955, p. 1123.
34. SANDLER, S. R. şi TSAU, K. C., J. Chem. Phys. **39**, 1963, p. 1062.
35. CLOVIS, J., ECKEL, A., HUISGEN, R., SUSTMAN, R., WALLBILLICH, G. şi WEBERNDOEFER, V., Ber, **100**, nr. 5, 1967, p. 1593.
36. * * * Methoden der Org. Chemie, vol. 10/2, Ed. Houben-Weyl, p. 182.
37. SANIELEVICI, H. şi URSEANU, F., „Sinteze de intermediari aromatici", vol. 2, Ed. Tehnică, Bucureşti, 1983, p. 129.
38. TSUKERMAN, S. V., DANIL'CHENKO, E. V. şi LAVRUSHIN, U. F., Ukr. Khim. Zh., **42**, nr. 4, 1976, p. 383, Chem. Abstr. **85**, 46493, 1976.
39. AVRAM, M. şi MATEESCU, G., „Spectroscopia în infraroşu. Aplicaţii în chimia organică", Ed. Tehnică, Bucureşti, 1966.

Intrat în redacţie: 5.XI.1984

recenzii

M. P. DUDUKOVIĆ şi P. L. MILLS: Chemical and Catalytic Reactor Modelling. **Modelarea reactoarelor chimice şi catalitice.** A.C.S. Symposium Series 237, American Chemical Society, Washington, D.C., 1984, 426 pag.

Volumul cuprinde materialele prezentate în cadrul secţiunii de Chimie industrială şi inginerie chimică, la cel de-al 185-lea simpozion organizat de American Chemical Society, la Seattle, Washington, între 20 şi 25 martie 1983.

Împărţit în cinci secţiuni, volumul respectă o anume clasificare a reactoarelor chimice. Materialul prezentat este o ilustrare a stadiului şi a preocupărilor în cercetare, atît din punct de vedere academic, cît şi industrial. Cu tot efortul editorilor de a unifica notaţiile şi simbolurile pe tot parcursul volumului, modul de prezentare rămîne oarecum eterogen, autorii provenind din cinci ţări diferite. În prima secţiune, sînt prezentate probleme legate de reactoarele tip „trickle-bed" (reactor cu umplutură umectată). Pe parcursul a patru capitole din cadrul acestei secţiuni, se propun modele matematice pentru prezicerea caracteristicilor dinamice ale unui reactor în echicurent descendent, se studiază influenţa sistemului reacţional asupra vitezei de umectare, se compară modele curente pentru reactoarele „trickle-bed" izoterme şi se cercetează stabilitatea acestui tip de reactor în cazul concret al unor procese de hidrogenare a unor hidrocarburi. Sînt studiate, cu precădere, în cadrul modelelor prezentate, cei trei factori principali care au efect major asupra comportării reactorului, şi anume: a) extensia umectării lichid—solid; b) prezenţa sau absenţa filmelor lichide stagnante, în raport cu cele active, la suprafaţa catalizatorului şi c) mărimea rezistenţelor în transferul de masă.

Secţiunea a doua se referă la sistemele „slurry" (reactor catalitic gaz—lichid —solid) şi reactoarele tip autoclavă cu agitare, cuprinzînd cinci capitole. Sînt prezentate scheme de calcul pentru determinarea vitezei de reacţie în cazul proceselor chimice complexe cu absorbţie de gaze. În al doilea capitol al secţiunii, este dat un model pentru reactoarele gaz—lichid continue din cadrul acestui tip. În continuare, se studiază efectul vitezei lichidului şi a gazului, precum, şi al mărimii particulelor solide într-un reactor cu barbotare tip coloană, trifazic. Ultimele două capitole ale secţiunii se ocupă de modele de reactoare „slurry" cu barbotare.

În a treia secţiune a volumului, sînt prezentate, în două capitole, modelele pentru reactoare electrochimice, respectiv, pentru reactoare cu depuneri din fază de vapori pentru fabricarea elementelor microelectronice. Acestea sînt primele încercări pentru modelarea matematică a unor reactoare de acest tip nou, care reprezintă un domeniu de vîrf, aflat la interferenţa chimiei cu alte ştiinţe.

Conţinutul secţiunii următoare se referă la problematica complexă a reactoarelor cu pat fix şi tubulare. Se prezintă probleme de difuzie în stratul catalitic, analiza modelelor matematice, probleme de proiectare şi optimizare, precum şi de stabilitate şi siguranţă în funcţionare a reactoarelor.

Ultimele trei capitole ale volumului sînt grupate în secţiunea întitulată „Dezactivarea catalizatorilor". Se prezintă modul de prelevare a datelor fundamentale de dezactivare în reactoarele de laborator, precum şi efectul otrăvirii catalizatorului într-un sistem reactiv în pat fix, prin compararea rezultatelor experimentale şi simulare pe model.

Volumul se încheie cu un index de autori şi de subiecte, bibliografia fiind grupată pe capitole. Execuţia grafică deosebit de îngrijită înlesneşte parcurgerea materialului.

Prin tematică şi mod de abordare, cartea este utilă specialiştilor din cercetare şi proiectare, atît prin datele experimentale prezentate, cît şi prin generalizările teoretice cu aplicabilitate practică imediată în proiectarea şi optimizarea reactoarelor, atît la scară de laborator, cît şi industriale.

R. VLĂDEA

RADU VLĂDEA
LUCIAN RUSNAC
TIBERIU SIMANDAN
IOANA ILIE
GRIGORE POP
GAVRIL MUSCA

Chimia C_1. III. Analiza comparată a mecanismelor propuse pentru hidrogenarea oxidului de carbon

C.Z.: 66.094.1:547.262—31

Lucrarea prezintă o analiză comparată a mecanismelor elaborate pentru hidrogenarea oxidului de carbon, evidenţiind influenţa compoziţiei sistemului catalitic asupra diverselor etape.

The paper is dealing with a comparative analysis of the carbon monoxide hydrogenation mechanisms and the influence of the catalytic system compositions on each step of the reaction.

Работа представляет сравнительный анализ механизмов, усвоенных для гидрирования окиси углерода выделяя влияние состава каталитической системы на разные этапы.

Hidrogenarea oxidului de carbon duce la o gamă largă de produşi, care diferă între ei prin grupele funcţionale şi numărul de atomi de carbon din moleculă [1—5]. Mărirea duratei de viaţă a catalizatorilor şi mărirea selectivităţii procesului — care este dependentă de condiţiile de operare (temperatură, presiune, raport CO/H_2, viteză spaţială, tip de reactor), dar mai ales de natura sistemului catalitic folosit — constituie domeniile în care se pot aduce îmbunătăţiri substanţiale [6], ceea ce ar permite industrializarea altor variante ale hidrogenării oxidului de carbon.

În acest context, o bună înţelegere a procesului ar permite o mai mare flexibilitate în aplicarea lui. Pe de altă parte, cunoaşterea mecanismelor — mai ales a reacţiilor care au loc pe suprafaţă — constituie un factor determinant în designul sistemelor catalitice.

Deşi procesul este cunoscut de peste 50 de ani numărul mare de sisteme catalitice şi diversitatea condiţiilor de lucru nu au permis elaborarea unui mecanism de reacţie care să explice satisfăcător şi unitar diversitatea claselor de produşi care rezultă din sinteză şi care sînt caracterizaţi printr-o distribuţie largă a maselor moleculare.

Prima încercare de a explica desfăşurarea hidrogenării oxidului de carbon — Fischer [7] — a fost urmată de elaborarea unei serii de mecanisme, dintre care o parte consideră ca fiind importante un singur intermediar sau o singură reacţie [1, 9—13], (de exemplu mecanismul carbidic [7, 10], schema 1, sau mecanismul prin intermediari hidroxicarbenici [1], schema 2), iar altele [3, 6, 14—19] evidenţiază ca esenţială prezenţa mai multor intermediari sau etape (de exemplu, mecanismul prin inserţia CO [14], schema 3). Aceste scheme explică mai mult sau mai puţin satisfăcător formarea compuşilor cunoscuţi.

Susţinerea diverselor mecanisme se face, de multe ori, prin interpretarea datelor experimentale, argumentele utilizate fiind, în ordinea importanţei, următoarele: observarea directă a reacţiilor şi a intermediarilor care apar pe suprafaţă, datele cinetice asupra reacţiilor elementare, datele cinetice şi distribuţia produşilor de reacţie care explică combinarea reacţiilor elementare pe suprafaţă, observarea directă a reacţiilor şi a intermediarilor în complecşi, datele cinetice pentru complecşi şi analogia cu reacţiile din chimia organică. De asemenea, se pot obţine informaţii utile din calculele teoretice asupra stabilităţii relative a intermediarilor implicaţi în diversele etape ale mecanismelor. Literatura de specialitate, bogată, (există peste 10 000 de referiri bibliografice, din care peste 5 000 sînt articole) este rezultatul testării diverselor sisteme catalitice, al studiilor de adsorbţie a reactanţilor şi produşilor, al studiilor spectrale (IR, UV, RES, RMN, Auger, Mössbauer), precum şi al studiilor cu reactanţi şi produşi marcaţi etc.

Transformarea reactanţilor (CO şi H_2) în compuşi cu mai multe legături C—C şi C—H implică un număr mare de secvenţe, care diferă de la mecanism la mecanism, dar care pot fi grupate în: adsorbţia reactanţilor, formarea intermediarilor primari, formarea legăturilor C—C (creşterea lanţului şi ramificarea lui) şi terminarea reacţiei, deci cu formarea produşilor.

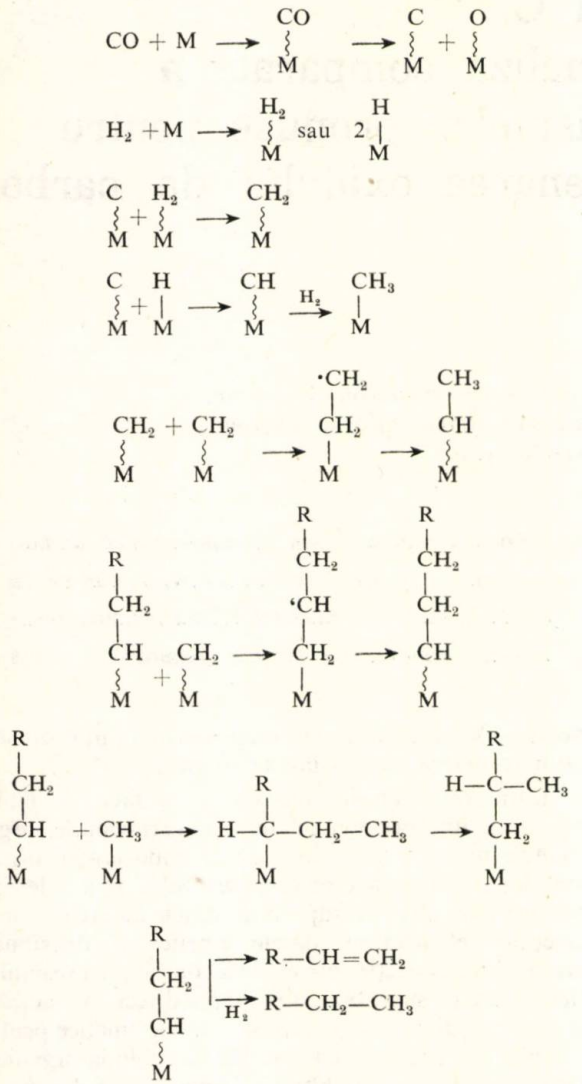
Adsorbţia reactanţilor

Adsorbţia hidrogenului este mai rar discutată în elaborarea mecanismelor. În general, se consideră că molecula de hidrogen este întîi adsorbită fizic şi apoi disociată (pe unul sau doi centri):

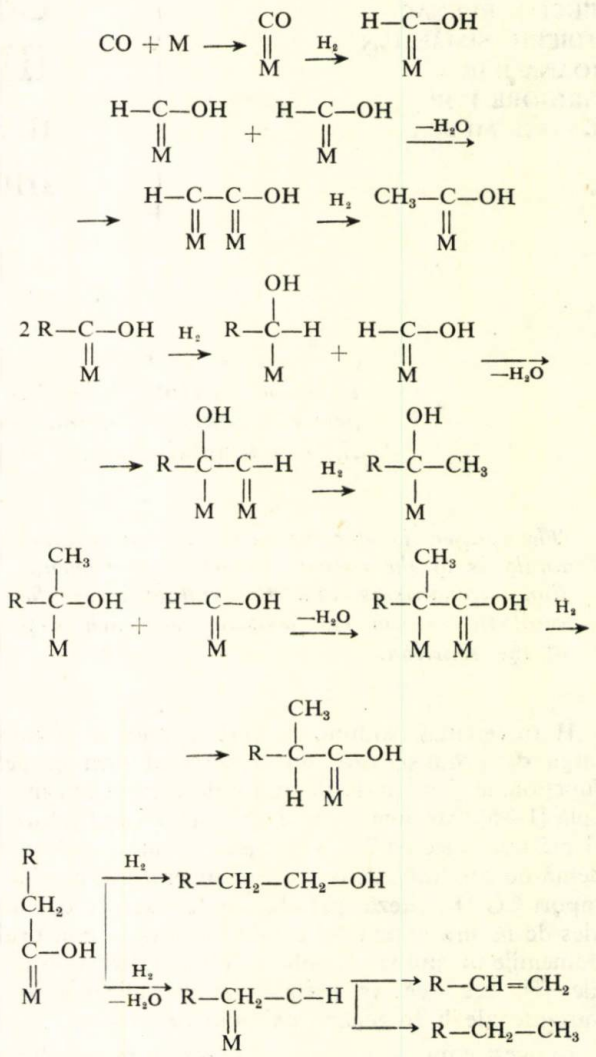
$$H_2 + M \longrightarrow M\sim(\sim H_2)$$

$$M\sim(\sim H_2) \longrightarrow H—M—H$$

Dr. ing. RADU VLĂDEA, Institutul Politehnic „Traian Vuia"—Timişoara, Ing. LUCIAN RUSNAC şi ing. TIBERIU SIMANDAN, ICECHIM-Bucureşti. Institutul de Energetică Chimică şi Biochimică—Timişoara. Dr. chim. IOANA ILIE, dr ing. GRIGORE POP şi ing. GAVRIL MUSCA, ICECHIM—Bucureşti. Institutul de Energetică Chimică şi Biochimică.



Schema 1. Mecanismul carbidic — reprezentare simplificată



Schema 2. Mecanismul prin intermediari hidroximetilenici — reprezentare simplificată.

unde:

$\sim$ ($\sim H_2$) este specie adsorbită fizic;

$-H$ — specie legată de suprafață (prin $\sim$ se notează o legătură de ordin nedefinit).

Există numeroase studii referitoare la adsorbția hidrogenului pe metale pure. S-a constatat că legarea H la metalele tranziționale implică un transfer de sarcină de la metal la hidrogen [20], dar care diferă de la metal la metal: banda *d* este mai puțin implicată în legătura M—H pentru Fe și Ni, decît pentru Pd și Pt [21].

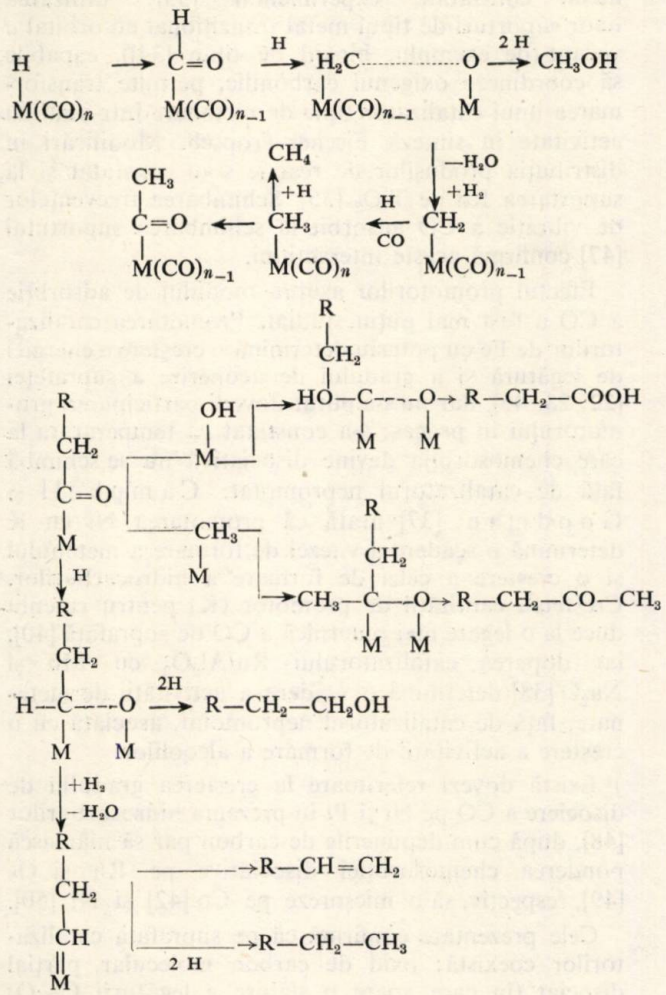
Catalizatorii utilizați în hidrogenarea CO sînt, însă, metale promotate sau suportate, iar datele referitoare la adsorbția (chemosorbția) hidrogenului pe aceștia sînt mai puține și uneori contradictorii: M a d i x [22] arată că, energia de chemosorbție a hidrogenului este mai mare pe fier promotat cu K_2O decît pe fier pur, în timp ce D r y [23] susține o diminuare a chemosorbției, în condiții echivalente.

Chiar dacă molecula de hidrogen nu poate disocia, suportul poate funcționa ca rezervor de atomi de hidrogen, ca urmare a migrării acestora de pe metalul depus — efectul „spillover" [24] —, ceea ce poate determina modificarea raportului CO/H pe suprafață.

Transformarea formei hidrice în formă protonică poate avea loc prin intermediul unui cuplu redox care apare între hidrogenul chemosorbit și un oxid metalic la interfața metal — suport [25] sau într-o situație similară celulelor electrochimice, în care sînt implicate metalul, hidrogenul, apa și suportul [26]. Prezența promotorilor complică situația: s-a dovedit că pe catalizatori Fe/Al_2O_3 există un echilibru între speciile H_2, Fe^{2+}, H^+ și Fe^0, care este însă suprimat de prezența promotorilor, cum ar fi K [27].

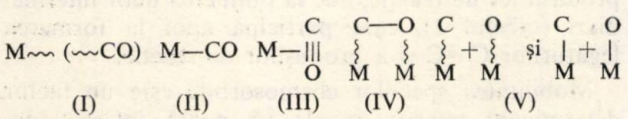
Existența formelor ionice este mai rar luată în considerație în detalierea schemelor de reacție [6], în general, stipulîndu-se existența moleculei de hidrogen adsorbită chimic și a hidrogenului atomic rezultat din disocierea moleculei [1, 3, 8—19].

În contrast cu chemosorbția disociativă a hidrogenului, chemosorbția oxidului de carbon poate avea loc atît molecular, cît și disociativ, datele existente



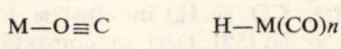
Schema 3. Mecanismul prin inserţia CO — reprezentare simplificată.

permiţînd următoarele formulări ale stării CO pe suprafaţă:



(I) (II) (III) (IV) (V)

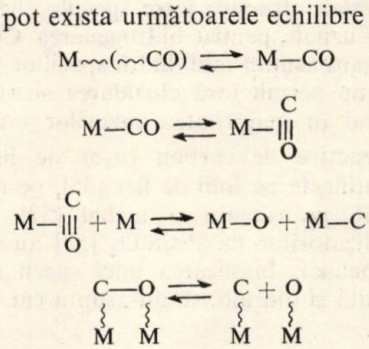
[1, 6, 19] [6, 17] [3, 6] [3, 6, 7, 10]



(VI) (VII)

[39] [14]

între care pot exista următoarele echilibre [6]:



Postularea diferită a modului de existenţă a CO pe suprafaţă şi, mai ales, echilibrele care se pot stabili între diferitele forme sugerează că, în hidrogenarea CO, starea reală a speciei chemosorbite este, de fapt, una complexă, diferitele ei formulări (I—V) fiind cazuri-limită ale unei entităţi încă neelucidate (cum, de altfel, pot fi considerate şi toate propunerile de mecanism cunoscute). Forma (VI) nu este susţinută de datele teoretice şi practice disponibile, dar Sapienza [39] afirmă că a obţinut sisteme catalitice extrem de active, bazîndu-se pe un mecanism care include forme tetracoordinate la O.

Studiile asupra adsorbţiei oxidului de carbon pe metale tranziţionale [28] au demonstrat că aceasta are loc în mod similar cu formarea carbonililor: CO cedează (unuia sau mai multor atomi metalici) electronii 5 σ, acceptînd pe orbitalul de antilegătură 2π electroni *d* ai respectivului (respectivilor) atom(*i*). Creşterea numărului de atomi metalici determină o creştere a tăriei legăturii C—M şi o slăbire simultană a legăturii C—O, ceea ce ar face hidrogenarea mai uşoară; din datele obţinute pe clusteri [29], se constată însă, că hidrogenarea unor astfel de specii este dificilă.

Pe metalele tranziţionale, chemosorbţia CO la temperatura camerei poate fi atît moleculară (pentru cele din stînga seriei), cît şi disociativă (pentru cele din dreapta seriei), aşa cum rezultă din tabelul 1. Totodată, s-a constatat că disocierea este cu atît mai probabilă cu cît energia de adsorbţie este mai mare (creşte, de asemenea, de la stînga la dreapta) [28]. Aceste corelaţii au fost explicate prin căldurile de formare a carburilor şi oxizilor metalelor tranziţionale [43, 44]. În cazul discutat, mici schimbări energetice pot determina schimbarea modului de adsorbţie. Creşterea temperaturii, de exemplu, determină o intensificare a chemosorbţiei disociative, în dauna celei moleculare (tabelul 1), dar există o temperatură unde ambele forme coexistă. S-a constatat că pe Fe, ca atare, [45] şi pe Fe suportat [71] chemosorbţia CO este predominant moleculară între 100 şi 300 K, iar la peste 350 K, chemosorbţia disociativă devine majoritară [45], CO adsorbit molecular existînd doar ca formă intermediară între gaz şi speciile de suprafaţă. Pe ruteniu, adsorbţia CO este disociativă şi reversibilă [46].

Tabelul 1

CHEMOSORBŢIA CO PE METALE TRANZIŢIONALE [19]

(VI)	(VII)		(VIII)		(I, b)
Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu
Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag
W	Re	Os	Ir	Pt	Au

Notă.

Pe metalele de la stînga liniei chemosorbţia CO este disociativă: *a* — la temperatura ambiantă; *b* — la temperatura de sinteză

Muetterties [17, 29] şi Master [91] presupun existenţa unei forme a CO mai puternic chemosorbite (III), care poate interacţiona cu doi sau mai mulţi atomi metalici şi ar fi un intermediar

în disocierea moleculei de CO [6]. Datele spectrale [30] indică o interacțiune a CO chemosorbit cu cel puțin trei atomi de Ni, unul dintre aceștia fiind coordinat la oxigen. Pentru Fe [31] și Mn [32], s-a reușit prepararea unor clusteri în care carbonul este coordinat la un atom metalic, iar oxigenul la altul, similar cu forma (IV), ceea ce presupune o slăbire a legăturii C—O, simultan cu mărirea interacțiunilor C—M și C—O.

Orientarea moleculei de oxid de carbon, la chemosorbția pe metale suportate, între metal și suportul său poate fi corelată cu puternicele interacțiuni suport — metal constatate experimental [33]: utilizarea unor suporturi de tipul metal tranzițional cu orbital *d* vacant (de exemplu, bioxid de titan [34]), capabile să coordineze oxigenul carbonilic, permite transformarea unui catalizator tipic de metanare într-unul cu activitate în sinteza Fischer-Tropsch. Modificări în distribuția produșilor de reacție s-au constatat și la suportarea Rh pe TiO_2 [35]. Schimbarea frecvențelor de vibrație a CO adsorbit la schimbarea suportului [47] confirmă aceste interacțiuni.

Tabelul 2

INTERMEDIARI PRIMARI.

Nr.	Intermediar	Reacții de formare	Indicații bibliografice
1	M—C	M—CO + M⁓H_2 M—COH + M—H	[10] [6]
2	M—CH	M—C + M—H M—C + H_2⁓M	[6,7, 10] [6]
3	M—CH_2	M—CH + M—H M—C + M⁓H_2 M—CH_2—O—M + M—H M—CH—OH + H_2 M—CH_2—OH + H_2 H—M—CH_2 / H—OH — H_2O	[6] [3,7, 10] [14,19] [6] [6] [9]
4	M—CH_3	M—CH_2 + M—H	[3,6, 7,14, 19]
5	M—C(=O)—H M—COH	M—CO + M—H M—O—CH(=O) + M⁓H_2 $(CO)_nM—H \rightarrow (CO)_{n-1}M—C(=O)—H$	[6,9] [19] [14]
6	M—OH	M—CO + M⁓H M—O—C(=O)—H + M—H_2	[6,9] [19]
7	M—CHOH	M—CO + M⁓H_2 M—COH + M—H M—CHO + M—H	[1,6] [6] [6]
8	M—CH_2OH	M—CHOH + M—H M—CH_2—O—M + M—H	[6] [14]
9	M—O—C(=O)—H	M—OH + CO M—H + CO_2	[19] [19]
10	M—O—CH_3	M—CH_2—O—M + M—H M—CH_3 + M—O	[6,19] [6]
11	M—O=CH_2	—MO≡C + M⁓H_2	[38]

Efectul promotorilor asupra modului de adsorbție a CO a fost mai puțin studiat. Promotarea catalizatorilor de Fe cu potasiu determină o creștere a energiei de legătură și a gradului de acoperire a suprafeței [22, 23, 45], dar nu s-a putut dovedi participarea promotorului în proces; s-a constatat că temperatura la care chemosorbția devine disociativă nu se schimbă față de catalizatorul nepromotat. Campbell și Goodman [37] arată că promotarea Ni cu K determină o scădere a vitezei de formare a metanului și o creștere a celei de formare a hidrocarburilor. Creșterea cantității de promotor (K) pentru ruteniu duce la o legare mai puternică a CO de suprafață [40], iar doparea catalizatorului Ru/Al_2O_3 cu Mo și Na_2O [38] determină o scădere a activității de metanare, față de catalizatorul nepromotat, asociată cu o creștere a activității de formare a alcoolilor.

Există dovezi referitoare la creșterea gradului de disociere a CO pe Ni și Pt în prezența hidrocarburilor [48], după cum depunerile de carbon par să mărească ponderea chemosorbției disociative pe Rh și Os [49], respectiv, să o micșoreze pe Co [42] și Ni [50].

Cele prezentate confirmă că pe suprafața catalizatorilor coexistă: oxid de carbon molecular, parțial disociat (în care apare o slăbire a legăturii C—O) și atomi de C și O, rezultați prin disocierea moleculelor de CO.

Intermediari primari

Reacțiile speciilor chemosorbite, între ele sau cu produșii lor de reacție, duc la obținerea unor intermediari (tabelul 2), care participă apoi la formarea legăturilor C—C și a produșilor de reacție.

Mobilitatea speciilor chemosorbite este un factor determinant pentru ca ele să poată interacționa. Există dovezi privind mobilitatea liganzilor, grupelor hidrocarbonate, CO și H, în clusteri metalici [51] și complecși ai Ru [52]. Deși se constată o descreștere a energiei de adsorbție cu creșterea gradului de acoperire cu CO sau H_2, deci o mobilitate scăzută, sînt indicații [53—54] referitoare și la existența unor interacțiuni slab atractive între speciile chemosorbite pe metalele uzuale pentru hidrogenarea CO, cu un efect favorizant asupra mobilității speciilor [6]. Datele disponibile nu permit încă elucidarea acestui aspect, dovezile fiind în majoritatea cazurilor indirecte.

Forme reactive de carbon (ușor de hidrogenat) au fost identificate pe folii de fier [55], pe rodiu policristalin [56], pe ruteniu și nichel [57]. Studii în IR ale catalizatorilor de Ru/SiO_2 [58] au condus la aceleași concluzii. Implicarea unei specii reactive de carbon rezultă și din alte studii asupra catalizatorilor de fier [59].

Carburile de Fe şi Ni formate în condiţiile de sinteză, pot fi hidrogenate la metan [60].

Datele prezentate susţin existenţa unui intermediar M—C implicat în sinteză, dar este greu de dovedit, pe de o parte, diferenţa între carbonul adsorbit şi carburi [61], iar, pe de altă parte, modul de formare a lui, prin disocierea CO sau printr-una din căile enumerate în tabelul 2. Se admite că mecanismul carbidic, care presupune prezenţa unor astfel de intermediari la hidrogenarea oxidului de carbon are o pondere de numai circa 20% [3].

Formarea speciilor M—CH, $M—CH_2$ şi $M—CH_3$ este susţinută de o serie de date experimentale. De exemplu, spectrele în IR indică benzi caracteristice pentru CH pe Fe [62], Ni [85], Ru [58], iar introducerea ciclohexenei, benzenului şi piridinei în reactanţi [63] atestă prezenţa grupelor CH_2 şi CH_3, precum şi a alchililor superiori.

Formarea speciilor oxigenate este mult discutată în literatură, în special, datorită lipsei unor argumente directe. Grupe hidroxil, obţinute prin reacţia O_2 cu H_2, au fost puse în evidenţă prin spectroscopie în IR pe Pt, Ir, Re, Ni, Co şi Fe [64]. În condiţiile de sinteză, reacţiile:

$$M—O + M{\sim\!\sim}H_2 \rightarrow M—OH + M—H \rightarrow 2\,M + H_2O$$

par să decurgă rapid pe Fe [112] şi Rh [58].

Existenţa speciilor (5), (7), (8) (tabelul 2) este atestată experimental pentru combinaţiile complexe ale Re, Ru, Os şi Fe [65—67]. Specia formiat a fost observată la coadsorbţia CO şi H_2 pe catalizatorii de Fe [62, 68, 69], în condiţii de sinteză [70].

Formarea legăturilor C—C

Se consideră că intermediarii primari reacţionează între ei pe cel puţin trei căi, cu formarea legăturilor C—C:

1. *Prin reacţia intermediarilor hidrocarbonaţi* [6, 7, 10]:

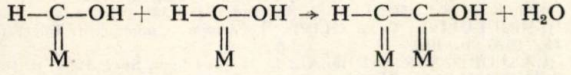
$$M—C_nH_m + M—C_rH_s \rightarrow M—C_{n+r}H_{m+s} + M$$

unde $n, r \geqslant 1$ şi $m, s \in 0{,}2\,(n, r) + 1$.

De exemplu, pentru $n, r = 1$ şi $m, s = 2$, se obţine reacţia grupelor metilenice [7, 10].

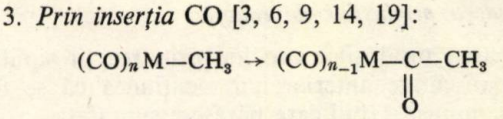
Acest tip de reacţii este susţinut, în special, de distribuţia produşilor de reacţie şi de corespondenţa acesteia cu ecuaţia Schultz-Flory modificată sau nu [61], dar şi de datele cinetice cunoscute; alte dovezi pentru acest tip de reacţii sînt furnizate de studii ale reacţiilor pe suprafaţă [58], studii cu atomi marcaţi [72], analogii cu chimia combinaţiilor complexe [73] şi studii ale hidrogenării CO în prezenţa diazometanului [74].

2. *Prin condensare hidroximetilenică* [1]:



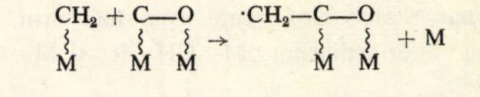
Această ipoteză este mai puţin susţinută de datele experimentale disponibile şi pare a nu avea pondere în sinteză [3, 6].

3. *Prin inserţia* CO [3, 6, 9, 14, 19]:



Reacţia este cunoscută în chimia combinaţiilor complexe [75], dar nu a fost observată decît ambiguu pe suprafaţă [6]. Olivé [76] propune ca pas în formarea metanolului inserţia CO.

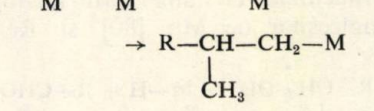
O variantă a inserţiei CO este sugerată de Deluzarche [19] pentru un sistem catalitic Cu—Co—ZnO şi este argumentată prin captarea speciilor intermediare cu sulfat de metil şi etil şi iodură de metil şi etil, precum şi prin identificarea produşilor rezultaţi la expunerea alternativă şi repetată a catalizatorilor la CO, respectiv, H_2:



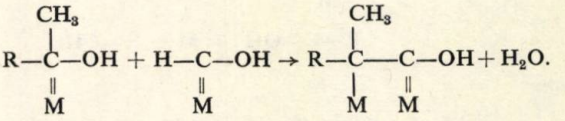
Dry [3] susţine o altă alternativă: inserţia oxidului de carbon de la un centru adiacent:

Este necesară şi justificarea prezenţei compuşilor ramificaţi în produşii de reacţie, pentru a căror apariţie se presupun următoarele secvenţe (corespunzător celor trei moduri de formare a legăturilor C—C):

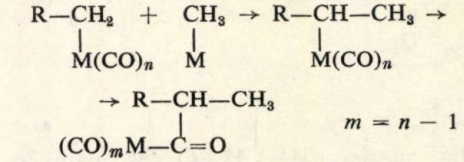
1)



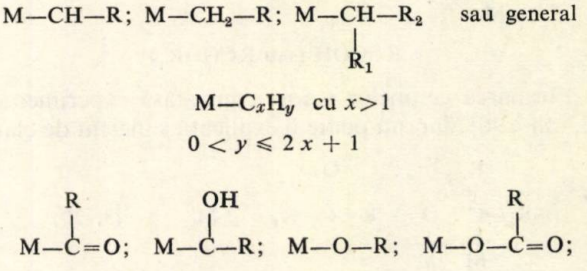
2)



3)



Ca urmare a acestor reacţii, apar noi specii de suprafaţă, care, prin analogie cu cele din tabelul 2, pot fi formulate după cum urmează:



Formarea produşilor de reacţie

Formarea produşilor are loc prin reacţii similare cu cele discutate anterior, cu menţiunea că se formează compuşi stabili care părăsesc suprafaţa.

Alcanii se formează prin hidrogenarea intermediarilor sau prin reacţia dintre doi intermediari alchil:

$$M{-}CH_2{-}R + M{-}H \rightarrow R{-}CH_3 + 2\,M$$

$$M{-}R + M{-}R' \rightarrow R{-}R' + 2\,M$$

$$\begin{matrix} R{-}CH{-}O \\ \{ \quad \{ \\ M \quad M \end{matrix} + H_2 \rightarrow R{-}CH_3 + M + M{\sim\!\sim}O$$

Alchenele rezultă prin eliminarea de hidrogen din poziţia β a radicalilor alchil [75], sau prin rearanjarea intermediarilor mai nesaturaţi, presupunere bazată pe adsorbţia etenei pe Fe [69] şi, mai ales, pe Pt [77], pentru care s-a stabilit forma $Pt{-}CH{-}CH_2$:

$$M{-}CH_2{-}CH_2{-}R \rightarrow M{-}H + R{-}CH{=}CH_2$$

$$M{-}CH{-}CH_2{-}R \rightarrow M + R{-}CH{=}CH_2$$

Formarea alcoolilor poate avea loc prin hidrogenarea intermediarilor $M{-}\underset{\displaystyle OH}{\underset{|}{CH}}{-}R$ şi $M{-}O{-}R$.

Specii alcoxi au fost observate la adsorbţia alcoolilor pe Fe, Ni şi Co [78]. Hidrogenarea speciilor $M{-}CH(OH){-}R$ a fost pusă în evidenţă pentru compuşi cu Cr în soluţii apoase acide [79]

Formarea aldehidelor nu poate fi susţinută direct prin date experimentale, ci numai prin analogie cu reacţii ale complecşilor de Mn [80] şi Re [81]:

$$R{-}\underset{\displaystyle M}{\underset{|}{CH}}{-}OH \rightarrow M{-}H + R{-}CHO$$

$$R{-}\underset{\displaystyle M}{\underset{|}{C}}{-}OH \rightarrow M + R{-}CHO$$

$$M{-}\underset{\displaystyle O}{\underset{\|}{C}}{-}R{-} + M{-}H \rightarrow 2\,M + R{-}CHO$$

Desorbţia speciei $M{-}\underset{\displaystyle R}{\underset{|}{CH}}{-}O{-}M$ pare o variantă mai realistă, dar nu este dovedită nici ea.

Acizii (esterii) rezultă prin reacţii de tipul:

$$O{=}\underset{\displaystyle M}{\underset{|}{C}}{-}R + M{-}OH \text{ (sau } M{-}O{-}R_1) \rightarrow 2\,M +$$

$$+ RCOOH \text{ (sau } RCOOR_1)$$

Formarea cetonelor a fost constatată experimental [3, 88—90] dar nu poate fi explicată suficient de clar:

$$\begin{matrix} R \\ | \\ R_1{-}C \\ \{ \quad \{ \\ M \quad M \end{matrix} {\_}O \rightarrow R{-}\overset{\displaystyle O}{\overset{\|}{C}}{-}R_1 + 2\,M \qquad [3, 20]$$

$$R{-}\underset{\displaystyle M}{\underset{|}{C}}{=}O + M{-}R' \rightarrow R{-}\overset{\displaystyle O}{\overset{\|}{C}}{-}R' + 2\,M \qquad [26]$$

Apa şi dioxidul de carbon par a se forma prin reacţiile speciilor chemosorbite [3, 6, 19]:

$$M{-}OH + M{-}H \rightarrow 2\,M + H_2O$$

$$M{-}CO + M{-}O \rightarrow 2\,M + CO_2$$

$$M{\sim\!\sim}O + H_2 \rightarrow M + H_2O$$

deşi, este posibilă formarea apei şi prin reducerea unor intermediari [3, 6, 10, 14, 19], iar a dioxidului de carbon, prin descompunerea unor intermediari [19], sau, mai puţin probabil, prin coliziunea unei molecule de CO neadsorbită cu un atom adsorbit de oxigen. O altă sursă de CO_2 pare a fi disproporţionarea CO [3, 6].

Depozitele de carbon nereactiv (amorf sau grafitic) rezultă prin transformarea la încălzire a speciilor reactive sau prin migrarea carbonului adsorbit, de pe centrii metalici [3].

Formarea carburilor şi oxizilor metalici este termodinamic posibilă în timpul sintezei [82]. Studiile efectuate asupra catalizatorilor de Fe [57, 83—85], Ru [84] şi Mn [58] atestă formarea diferitelor faze de carburi, care se pot transforma una în alta. Apariţia carburilor determină o creştere a vitezei de reacţie şi a maselor moleculare ale produşilor [83, 84]. Oxizii de Fe formaţi în sinteză par a fi localizaţi pe suprafaţă şi nu pot fi reduşi cu hidrogen la 500 şi 573 K [84]. Pe Co, oxigenul difuzează rapid în masă, iar carburile formate adsorb CO, dar nu îl pot disocia [42] ceea ce poate avea implicaţii în desfăşurarea reacţiei. Carburile [86, 87] şi oxizii [86] pot participa în reacţii ulterioare, produşii principali fiind metanul, apa, oxidul şi dioxidul de carbon.

Concluzii

Datele experimentale acumulate pînă în prezent au permis sugerarea unor mecanisme complexe pentru hidrogenarea oxidului de carbon. În ciuda eforturilor depuse de numeroşi cercetători, nu se poate valida cu certitudine un mecanism apt să coreleze unitar spectrul larg de produse posibile. Cunoştinţele actuale creează, însă, premisele necesare pentru corelarea calitativă a unor compoziţii de catalizatori, cu obţinerea preferenţială a anumitor clase de compuşi [88—90].

Bibliografie

1. STORCH, H. H., GOLUMBIC, N. şi ANDERSON, R. B., „The Fischer-Tropsch and Related Synthese", J. Wiley and Sons, New York, 1951.
2. ANDERSON, R. B., Catalysts for the Fischer-Tropsch Synthesis în „Catalysis", editor Emmett, P. H., Reinhold, **4**, New York, 1956, p. 29—256.
3. DRY, M. E., The Fischer-Tropsch Synthesis în „Catalysis-Science and Technology", editori ANDERSON, J. R. şi BOUDART, M., Springer-Verlag, **1**, Berlin, Heidelberg, New York, 1981, p. 159—256.
4. VLĂDEA, R., RUSNAC, L., SIMANDAN, T., ILIE, I., CARP, O., POP, G., MUSCA, G., Rev. Chim. (Bucureşti), **36**, nr. 1, 1985, p. 13.
5. PRUETT, R. E. şi WALKER, W. E., Brevet S.U.A. nr. 3883634, 1974.
6. ROFER-DEPOORTER, CHERYL, K., Chem. Rev., **81**, 1981, p. 447.
7. FISCHER, F. şi TROPSCH, H., Brennst.-Chem., **7**, 1926, p. 97.
8. KINI, K. I. şi LAHIRI, A., J. Sci. Ind. Res., **34**, 1975, p. 97.
9. HENRICI-OLIVÉ, G. şi OLIVÉ, S., Angew. Chem., Int. Ed. Engl., **15**, 1976, p. 136.
10. CRAXFORD, S. R. şi RIDEAL, E. K., J. Chem. Soc., 1939, p. 1604.
11. SCHULZ, H. şi EL DEEN, A. Z., Fuel Process. Technol., **1**, 1977, p. 31.
12. NIJS, H. H. şi JACOBS, P. A., J. Catal., **66**, 1980, p. 401.
13. FAHEY, D. R., J. Am. Chem. Soc. ,**103**, 1981, p. 136.
14. PICHLER, H. şi SCHULZ, H., Chem.-Ing.-Tech., **42**, 1970, p. 1162.
15. VANNICE, M. A., Catal. Rev. Sci. Eng., **14**, 1976, p. 153.
16. PONEC, V., Catal. Rev. Sci. Eng., **18**, 1978, p. 151.
17. MUETTERTIES, E. L. şi STEIN, J. Chem. Rev., **79**, 1979, p. 479.

18. van BARNEVELD, W. A. A. şi PONEC, V., J. Catal., **51**, 1978, p. 426.
19. DELUZARCHE, A., HINDERMANN, J. P. şi KIEFFER, R., J. Chem. Research(S), 1981, p. 72.
20. CHRISTMANN, K., SCHOBER, O., ERTL, G. şi NEUMANN, M., J. Chem. Phys., **60**, 1974, p. 4528.
21. CONRAD, H., ERTL, G., KÜPPERS, J. şi LATTA, E. E., Surf. Sci. **58**, 1976, p. 578.
22. BENZIGER, J., MADIX, R., Surf. Sci., **94**, 1980, p. 119.
23. DRY, M. E., SHINGLES, T., BOSHOFF, L. J. şi OOSTHUIZEN, G. J., J. Catal., **15**, 1969, p. 190.
24. SINFELT, J. H. şi LUCCHESI, P. J., J. Am. Chem. Soc., **85**, 1963, p. 3365.
25. DUTARTRE, R., BUSSIÈRE, P., DALMON, J. A. şi MARTIN, G.A. J. Catal., **59**, 1979, p. 382.
26. KEREN, E. şi SOFFER, A., J. Catal., **50**, 1977, p. 43.
27. NAHON, N., PERRICHON, V., TURLIER, P. şi BUSSIÈRE, P., React. Kinet. Catal. Lett., **11**, 1979, p. 281.
28. JOYNER, R. W., Surf. Sci., **63**, 1977, p. 291.
29. MUETTERTIES, E. L., Bull. Soc. Chim. Belg. **85**, 1976, p. 451.
30. GARLAND, C. W., LORD, R. C. şi TROIANO, P. F., J. Phys. Chem. **69**, 1965, p. 1195
31. MANASSERO, M., SANSONI, M. şi LONGONI, G., J. Chem. Soc. Chem. Commun. 1976, p. 919.
32. COLTON, R., COMMONS, C. J. şi HOSKINS, B. F., J. Chem. Soc. Chem. Commun. 1975, p. 363.
33. TAUSTER, S. J., FUNG, S. C. şi GARTEN, R. L., J. Am. Chem. Soc. **100**, 1978, p. 170.
34. VANNICE, M. A. şi GARTEN, R. L., J. Catal. **56**, 1979, p. 236.
35. MÉRIAUDEAU, P., ELLESTAD, H. şi NACCACHE, C., J. Molecular Catal. **17**, 1982, p. 219.
36. BRODÉN, G., GAFNER, G. şi BONZEL, H. P., Surf. Sci. **84**, 1979, p. 295.
37. CAMPBELL, C. T. şi GOODMAN, D. W., Surf. Sci. **123**, 1982, p. 413.
38. INOUE, M., MIYAKE, T., INUI, T. şi TAKEGAMI, Y., J. Chem. Soc., Chem. Common. 1983, p. 70.
39. SAPIENZA, R. S., SPAULDING, L. D., LYNCH, J. R., SANSOME, M. J. şi UPTON, N. Y., Brookhaven National Laboratory Report BNL-24427. 1978.
40. GONZALES, R. D. şi MIURA, H., J. Catal. 77, 1982, p. 338.
41. van MEERTEN, R. Z. C., VOLLENBROEK, J. G., de CROON, M. H. J. M., van NISSELROOY, P. F. M. T. şi COENEN, J. W. E., Appl. Catal. nr. 3, 1982, p. 29.
42. BRIDGE, M. E., PRIOR, K. M. şi LAMBERT, R. M., Surf. Sci. 97, 1980, p. L325.
43. BENZIGER, J. B., Appl. Surf. Sci. **6**, 1980, p. 105.
44. PONEC, V., van BARNEVELD, W. A., Ind. Eng. Chem., Prod. Res. Dev. **18**, 1979, p. 268.
45. BRODÉN, G., GAFNER, G. şi BONZEL, H. P., Appel Phys. **13**, 1977, p. 333.
46. CANT, N. W. şi BELL, A. T., J .Catal. **73**, 1982, p. 257.
47. O'NEILL, C. E. şi YATES, D. J. C., J. Phys. Chem. **65**, 1961, p. 601.
48. IBACH, H. şi SOMORJAI, G. A., Appl. Surf. Sci. 3, 1979, p. 293.
49. FUKUDA, Y. şi RABALAIS, J. W., Chem. Phys. Lett. **76**, 1980, p. 47.
50. KRUPAY, B. W. şi AMENOMIYA, Y., J. Catal. **67**, 1981, p. 362.
51. BAND, E. şi MUETTERTIES, E. L., Chem. Rev. **78**, 1978, p. 639.
52. EADY, C. R., JOHNSON, B. F. şi LEWIS, J., J. Chem. Soc., Dalton Trans. 1977, p. 477.
53. McKEE, D. W., J. Catal. **8**, 1967, p. 240.
54. GOODMAN, D. W., MADEY, T. E., ONO, M. şi YATES, J. T. jr., J. Catal. **50**, 1977, p. 279.
55. DOWYER, D. J. şi SOMORJAI, G. A., J. Cat
56. SEXTON, B. A. şi SOMORJAI, G. A., J. Catal. **46**, 1977, p. 167.
57. WENTRCEK, P. R., WOOD, J. B. şi WISE, H., J. Catal. **43**, 1976, p. 363.
58. ECKERDT, J. G. şi BELL, A. T., J. Catal. **58**, 1979, p. 170.
59. BIANCHI, D., TAU, L. M., BORCAR, S. şi BENNETT, O. C., J. Catal. **84**, 1983, p. 358.
60. McCARTY, J. G. şi WISE, H., J. Catal. **57**, 1979, p. 406.
61. KUMMER, J. T., DeWITT, T. W. şi EMMETT, P. H., J. Am. Chem. Soc. **70**, 1948, p. 3 632.
62. BLYHOLDER, G. şi NEFF, L. D., J. Phys. Chem. **66**, 1962, p. 1 664.
63. WANG, C. J. şi EKERDT, J. G., J. Catal. **80**, 1983, p. 172.
64. MORROW, B. A. şi RAMAMURTHY, P., J. Phys. Chem. **77**, 1973, p. 3 052.
65. WONG, W. K., TAM, W. şi GLADYSZ, J. A., J. Am. Chem. Soc. **101**, 1979, p. 5 440.
66. RABO, J. A., RISCH, A. P. şi POUTSMA, M. L., J. Catal. **53**, 1978, p. 295.
67. WHITMIRE, K. şi SHRIVER, D. F., J. Am. Chem. Soc. **102**, 1980, p. 1 456.
68. KROEKER, R. M., KASKA, W. L. şi HANSMA, P. K., J. Catal. **61**, 1980, p. 87.
69. BENZIGER, J. B. şi MADIX, R. J., J. Catal. **65**, 1980, p. 49.
70. DELUZARCHE, A., HINDERMANN, J. P., KIEFFER, R., MUTH, A., PAPADOPOULOS, M. şi TANIELIAN, C., Tetrahedron Lett. 1977, p. 797.
71. SATTERFIELD, C. N. şi HUFF jr., G. A., J. Catal. **73**, 1982, p. 187.
72. KELLNER, C. S. şi BELL, A. T., J. Catal. **67**, 1981, p. 175.
73. HUGUES, F., BESSON, B. şi BASSET, J. M., J. Chem. Soc. Chem. Commun. 1980, p. 719.
74. BRADY, R. C. şi PETTIT, R., J. Am. Chem. Soc. **102**, 1980, p. 6181.
75. DAVIDSON, P. J., LAPPERT, M. F. şi PEARCE, R., Chem. Rev. **76**, 1976, p. 219.
76. HENRICI-OLIVÉ, G. şi OLIVÉ, S., J. Molecular Catal. **17**, 1982, p. 89.
77. IBACH, H., HOPSTER, H. şi SEXTON, B., Appl. Surf. Sci. **1**, 1979, p. 1.
78. BENZIGER, J. B. şi MADIX, R. J., J. Catal. **65**, 1980, p. 36.
79. SCHMIDT, W., SWINEHART, J. H. şi TAUBE, H., J. Am. Chem. Soc. **93**, 1971, p. 1 117.
80. GLADYSZ, J. A., SELOVER, J. C. şi STROUSE, C. E., J. Am. Chem. Soc. **100**, 1978, p. 6 766.
81. FISCHER, E. O. şi RIEDEL, A., Chem. Ber. **101**, 1968, p. 156.
82. BROWNING, L. C., DeWITT, T. W., şi EMMETT, P. H., J. Am. Chem. Soc. **72**, 1950, p. 4 211.
83. NIEMANTSVERDRIET, J. W., van der KRAAN, A. M., van DIJK, W. L. şi van der BAAN, H. S., J. Phys. Chem. **84**, 1980, p. 3 363.
84. OTT, G. L., FLEISCH, T. şi DELGASS, W. N., J. Catal. **65**, 1980, p. 253.
85. UNMUTH, E. E., SCHWARTZ, L. H. şi BUTT, J. B., J. Catal. **61**, 1980, p. 242.
86. EIZENBERG, M. şi BLAKELY, J. M., J. Chem. Phys. **71**, 1979, p. 3 467.
87. BLYHOLDER, G. şi NEFF, L. D., J. Catal. **2**, 1963, p. 138.
88. RUSNAC, L., SIMANDAN, R., VLĂDEA, T., ILIE, I., POP, G. şi MUSCA, G., Microsimpozion ICECHIM, 25—26 ianuarie 1985. Bucureşti, p. 45.
89. COURTY, P., DURAND, D., FREUND, E. şi SUGIER, A., J. Molecular Catal. **17**, 1982, p. 241.
90. COURTY, P., ARLIE, J. P., CONVERS, A., MIKITENKO, P. şi SUGIER, A., Hydroc. Proc. **63**, nr. 11, 1984, p. 105.
91. MASTERS, G. Adv. Organomet. Chem. **17**. 1979, p. 61

Intrat în redacţie: 20.III.1985

brevete

PROCEDEU DE RECUPERARE A FIBRELOR DE NITROCELULOZĂ DIN SUSPENSII

Brevet R.S.R. nr. 83815

Invenţia se referă la un procedeu de recuperare a fibrelor de nitroceluloză din suspensii apoase şi alcoolice, folosindu-se floculanţi macromoleculari.

Prin acest procedeu, recuperarea fibrelor de nitroceluloză din suspensii apoase, etanolice sau butanolice se face prin floculare cu polielectroliţi sub formă de soluţii apoase sau alcoolice cu concentraţii de 2—20%, care se adaugă, sub agitare, la temperaturi de 20—30°C. Pentru soluţia apoasă de nitroceluloză se utilizează o soluţie de poliacrilamidă cationică. Pentru depunerea unei cantităţi de circa 90% substanţă uscată conţinută în suspensia de nitroceluloză, se adaugă o cantitate de 6—20 mg/l suspensie de polielectrolit, ales dintre o soluţie apoasă de poliacrilamidă cationică cu concentraţia de 2% pentru suspensia apoasă de nitroceluloză, o soluţie apoasă de polielectrolit de policondensare a epiclorhidrinei cu trietilentetramină şi dimetilamină cu o concentraţie de 20%, pentru suspensia etanolică de nitroceluloză, sau o soluţie butanolică de policlorură de paravinilbenzildimetiloctilamoniu cu o concentraţie de 10%, pentru suspensia butanolică de nitroceluloză.

Prin aplicarea procedeului conform invenţiei se obţin următoarele avantaje:

— se folosesc floculanţi macromoleculari, recuperîndu-se nitroceluloza aflată în suspensie atît în apele reziduale, cît şi în alcoolul rezidual (etilic şi butilic);

— fibrele nitrocelulozice recuperate cu ajutorul floculanţilor pot fi reintroduse în circuitul de fabricaţie;

— se evită ca fibrele nitrocelulozice să ajungă în instalaţiile de recuperare, unde prin acumulare pot provoca accidente.

Dosar nr. 106451
Data înregistrării: 27.01.82
Data publicării: 30.04.84
Solicitant: Institutul de Chimie Macromoleculară „Petru Poni" — Iaşi

Int. Cl.[3]: CO8B5/06
Titular Combinatul Chimic — Victoria, Jud. Braşov

EUGEN PINCOVSCHI
NGO CANH TUÂN
MIHAI BELCU
ALEXANDRU ISOPESCU

Aprecierea domeniului de valabilitate a relațiilor cinetice în cazul procesului de oxidare a bioxidului de sulf

II. Comparație între principalele modele teoretice

C.Z.: 542.943:546.224—31

Utilizînd o ecuație de regresie pentru estimarea variației vitezei reale de reacție în funcție de principalii parametri ai procesului, s-au determinat abaterile utilizînd șase ecuații cinetice diferite. Prin compararea valorilor abaterilor medii și a graficelor de variație a abaterilor, s-a pus în evidență faptul că viteza de oxidare a bioxidului de sulf este controlată atît de adsorbția bioxidului de sulf, cît și de adsorbția oxigenului, ponderea celei de-a doua etape crescînd cu creșterea temperaturii.

Using a regression equation to estimate the true reaction rate as function of process parameters, the deviations for six different kinetic equations were determined. By comparison of mean deviations and of deviation values variation graphs it was emphasized that the sulphur dioxide oxidation rate is controlled by both sulphur dioxide adsorption and oxygene adsorption processes, the second having greater importance with increasing temperature.

Используя уравнение регрессии для оценки изменения реальной скорости реакции в зависимости от основных параметров процесса, были определены отклонения с применением шести различных кинетических уравнений. Путем сравнения значений средних отклонений и графиков вариации отклонений был выявлен тот факт, что скорость окисления двуокиси серы определяется как адсорбцией двуокиси серы, так и адсорбцией кислорода, причем значение второго этапа увеличивается с повышением температуры.

Într-o lucrare anterioară [1] pe baza unei analize aprofundate, atît a datelor experimentale proprii cît și a celor de literatură, s-a pus în evidență dependența ordinului de reacție de anumite variabile ale procesului. Ținîndu-se cont de acest aspect, neevidențiat pînă în prezent în literatura de specialitate, a fost efectuată o analiză comparativă a principalelor modele teoretice propuse pentru procesul de oxidare a bioxidului de sulf [2].

Unul din criteriile practice de acceptare a unui model cinetic îl constitue precizia determinării timpului de contact. Acesta se poate obține, de exemplu, prin integrarea grafică a funcției reprezentînd variația inversului vitezei de reacție cu conversia, în intervalul cuprins între valorile de intrare și ieșire din stratul de catalizator considerat (fig. 1).

Alura curbelor din fig. 1 pune în evidență faptul că, se pot obține valori apropiate ale timpului de contact utilizînd modele cinetice diferite, ca urmare a efectului compensator al abaterilor de la curba reprezentînd procesul real. În consecință, valoarea timpului de contact nu poate constitui un criteriu satisfăcător de apreciere a valabilității unui model cinetic, aceasta depinzînd de domeniul de conversii considerat.

Imposibilitatea evaluării gradului de îndepărtare de la procesul real, ca urmare a compensării abaterilor de semn contrar, ne-a condus la ideea utilizării drept criteriu de apreciere a valabilității unui model cinetic dat, a abaterii minime față de curba reprezentînd procesul real.

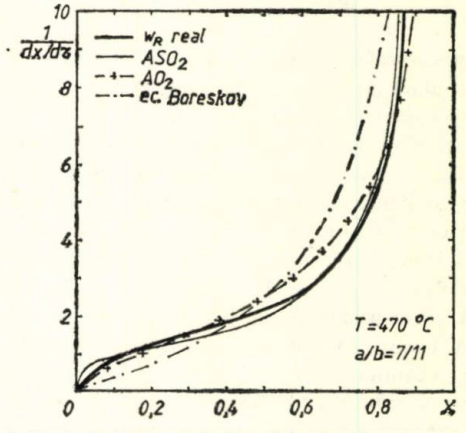


Fig. 1. Variația inversului vitezei de reacție cu conversia, utilizînd ecuații cinetice diferite.

Prof. dr. ing. EUGEN PINCOVSCHI, ing. NGÔ CANH TUÂN, ing. MIHAI BELCU. Institutul Politehnic—București. Facultatea de Tehnologie Chimică.
Ing. ALEXANDRU ISOPESCU. Centrul de Calcul al M.I.Ch.—București.

În analiza efectuată de noi pe baza acestui criteriu au fost incluse în afara modelelor teoretice discutate în [1] şi o serie de ecuaţii cinetice uzuale (Boreskov, Eklund, Michalek) avînd ordine cinetice constante [2, 4, 5]. Relaţiile analizate au fost următoarele:

1. Determinantă de viteză — adsorbţia $SO_2(ASO_2)$ [1]:

$$W_R = a\frac{dx}{d\tau} = K_1(1-x)\left(\frac{\sqrt{b-0,5\ ax}}{ax}\right)^{\alpha} - K_2\left(\frac{x}{\sqrt{b-0,5\ ax}}\right)^{(1-\alpha)} \quad (1)$$

2. Determinantă de viteză — desorbţia SO_3 (DSO_3) [1]:

$$W_R = \frac{dx}{d\tau} = K_1(1-x)(\sqrt{b-0,5\ ax})^{(1-\alpha)} - K_2\frac{x}{(\sqrt{b-0,5\ ax})^{\alpha}} \quad (2)$$

3. Determinantă de viteză — adsorbţia $O_2(AO_2)$ [1]:

$$W_R = a\frac{dx}{d\tau} = K_1(b-0,5\ ax)\frac{(1-x)^{2\alpha}}{x} - K_2\left(\frac{x}{1-x}\right)^{2(1-\alpha)} \quad (3)$$

4. Relaţia lui Boreskov (*B*) (relaţia AO_2, cu $\alpha = 0,4$) [2].

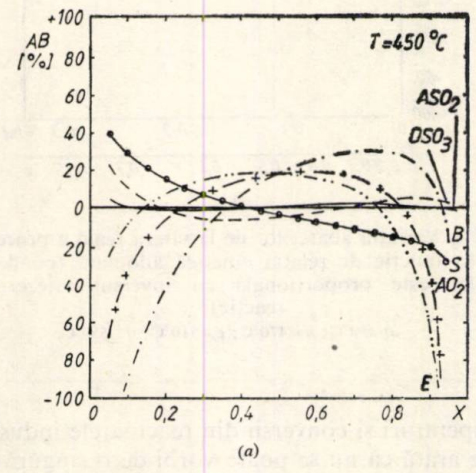
5. Relaţia lui Eklund (*E*) (relaţia AO_2, cu $\alpha = 0,25$) [4].

6. Relaţia simplificată (*S*) propusă de Michalek (relaţia ASO_2, cu $\alpha = 0$) [5]:

$$W_R = K_1\left[(1-x) - \frac{x}{K_p\sqrt{b-0,5\ ax}}\right] \quad (6)$$

După linearizarea ecuaţiilor respective [1], au fost deduşi coeficienţii dreptelor de regresie, corespunzătoare perechilor de puncte $(dx/d\tau - x)$ calculate cu ajutorul relaţiilor, reproducînd datele experimentale indicate în [1].

Prelucrarea a fost efectuată pe calculator, pentru fiecare dreaptă de regresie fiind calculate mărimile



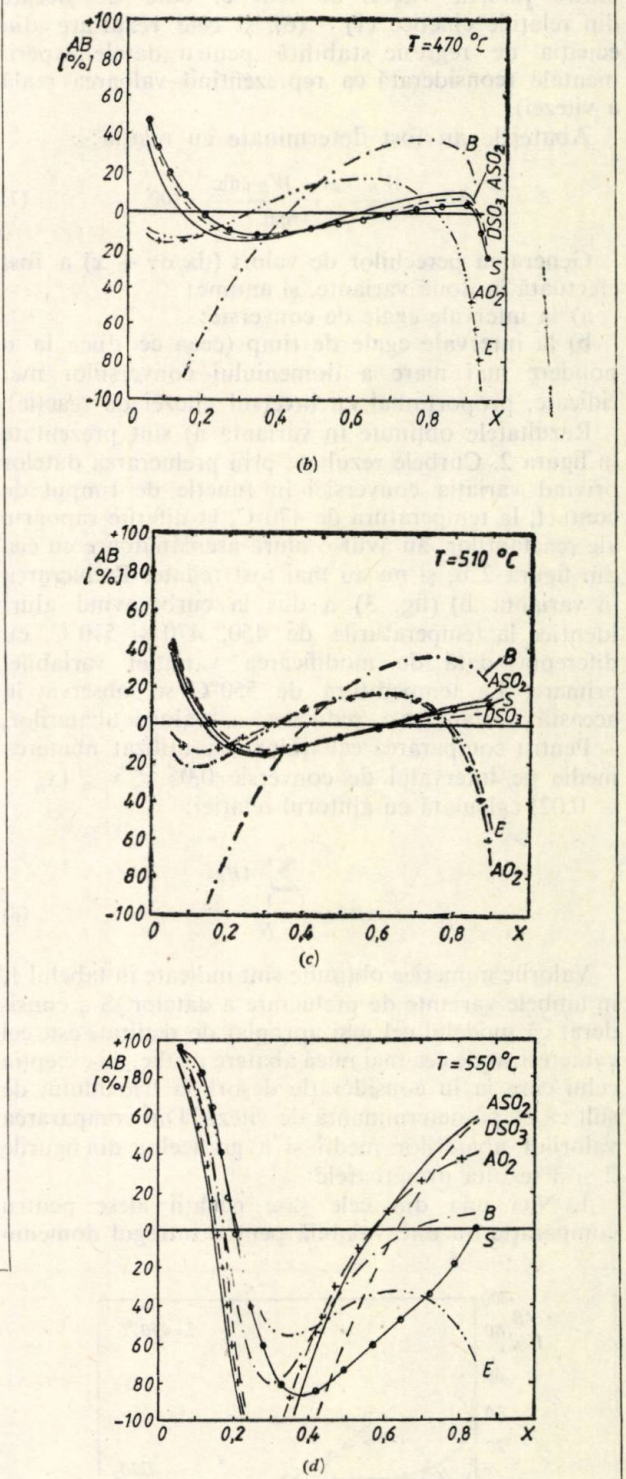


Fig 2. Variaţia abaterilor de la viteza reală a procesului, în funcţie de relaţia cinetică adoptată (ponderea, datelor este proporţională cu conversia):
a) 450°C; *b)* 470°C; *c)* 510°C; *d)* 550°C.

corespunzătoare la peste 150 de perechi de valori $\left(\frac{dx}{d\tau} - x\right)$, situate în intervalul de conversie $0,05 \leqslant x \leqslant (x_e - 0,02)$. Odată stabiliţi coeficienţii

ecuațiilor cinetice, s-au calculat abaterile procentuale dintre valorile vitezei de reacție, date de fiecare din relațiile cinetice (1) — (6), și cele rezultate din ecuația de regresie stabilită pentru datele experimentale (considerată ca reprezentînd valoarea reală a vitezei).

Abaterile au fost determinate cu relația:

$$AB = \frac{W_R \text{ real} - W_R \text{ calc.}}{W_R \text{ real}} \cdot 100 \qquad (7)$$

Generarea perechilor de valori ($dx/d\tau - x$) a fost efectuată în două variante, și anume:

a) la intervale egale de conversie;

b) la intervale egale de timp (ceea ce duce la o pondere mai mare a domeniului conversiilor mai ridicate, proporțional cu inversul vitezei de reacție).

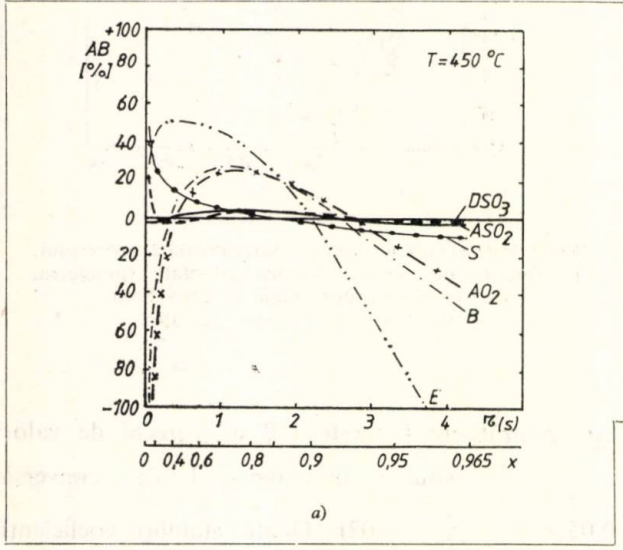
Rezultatele obținute în varianta a) sînt prezentate în figura 2. Curbele rezultate prin prelucrarea datelor privind variația conversiei în funcție de timpul de contact, la temperatura de 470°C, la diferite rapoarte ale reactanților, au avut o alură asemănătoare cu cea din figura 2 b, și nu au mai fost redate. Prelucrarea în varianta b) (fig. 3) a dus la curbe avînd aluri identice la temperaturile de 450, 470 și 510°C, cu diferența dată de modificarea variației variabilei primare. La temperatura de 550°C se observă în această variantă, o reducere a valorii abaterilor.

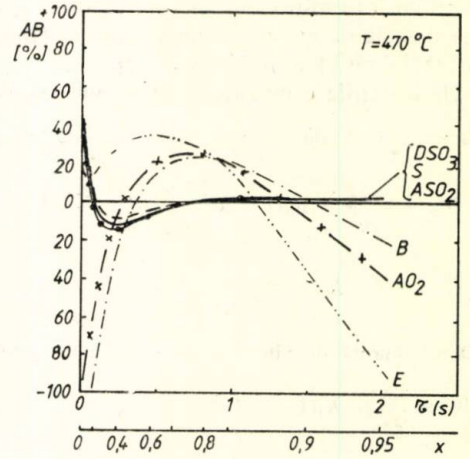
Pentru compararea ecuațiilor s-a utilizat abaterea medie pe intervalul de conversie $0{,}05 \leqslant x \leqslant (x_a - 0{,}02)$ calculată cu ajutorul relației:

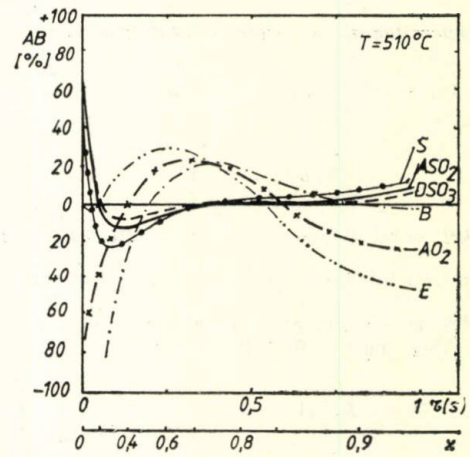
$$\overline{AB} = \frac{\sum_{i=1}^{N} AB_i}{N} \qquad (8)$$

Valorile numerice obținute sînt indicate în tabelul 1, în ambele variante de prelucrare a datelor. S-a considerat că modelul cel mai apropiat de realitate este cel caracterizat de cea mai mică abatere medie, cu excepția celui care ia în considerație desorbția trioxidului de sulf ca etapă determinantă de viteză. Din compararea valorilor abaterilor medii și a graficelor din figurile 2 și 3 rezultă următoarele:

1. Nici una din cele șase ecuații alese pentru comparație nu este valabilă pentru întregul domeniu







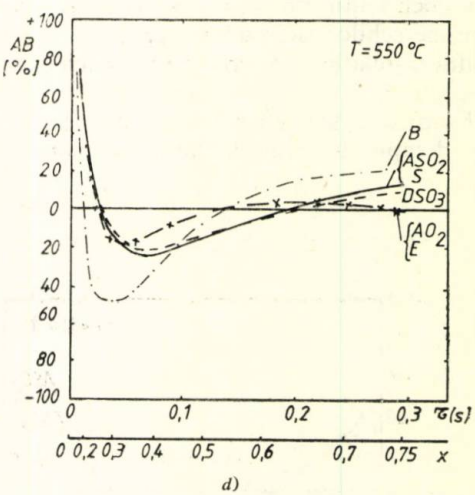


Fig. 3. Variația abaterilor de la viteza reală a procesului, în funcție de relația cinetică adoptată (ponderea datelor este proporțională cu inversul vitezei de reacție):
a) 450°C; *b)* 470°C; *c)* 510°C; *d)* 550°C.

de temperaturi și conversii din reactoarele industriale, ceea ce arată că nu se poate vorbi de o singură etapă determinantă de viteză. Viteza globală a procesului

Tabelul 1

VALORILE ABATERILOR MEDII (%) CARACTERISTICE MODELELOR CINETICE LUATE ÎN STUDIU

T, °C	a/b	Abaterea medie caracteristică modelului						Modelele cele mai adecvate	$\frac{\overline{AB}\text{ model 1}}{\overline{AB}\text{ model 3}}$
		1(ASO_2)	2(DSO_3)	3(AO_2)	4(ASO_2^4, $\alpha = 0$)	5(AO_2^5, $\alpha = 0,4$)	6(AO_2^6, $\alpha = 0.25$)		
a. Pondere proporţională cu conversia									
450	7/11 (0,635)	1,2	4,4	18	12,1	32,7	19,5	1, 2, 4	0,07
470	7/11 (0,635)	9,3	9,2	14,3	8,3	40,5	13,8	4, 2, 1	0,65
510	7/11 (0,635)	10	8,5	13	9,5	43	14,3	2, 4, 1	0,77
550	7/11 (0,635)	54,3	64,2	45,9	56,1	36,4	45,6	5, 6, 3	1,18
470	7/40 (0,175)	2,5	8,3	13,3	33	13,4	44,7	1, 2, 3	0,19
470	5/19,7 (0,253)	3,1	8,1	14,1	16	21,4	24	1, 2, 3	0,22
470	7/19,3 (0,362)	2,1	8	14,3	18,6	20,3	25,6	1, 2, 3	0,15
470	16/17,5 (0,914)	11,8	4,8	20	51,1	20,9	53,4	2, 1, 3	0,59
b. Pondere proporţională cu inversul vitezei de reacţie									
450	7/11	1,97	1,71	19,1	7,88	19	40,9	2, 1, 4	0,103
470	7/11	4,3	2,9	19,1	4,98	22,6	27,2	2, 1, 4	0,225
510	7/11	5,2	2,9	16,9	7,9	24,4	19,7	2, 1, 4	0,308
550	7/11	14,9	11,9	5,9	20,3	20,9	5,9	3, 6, 2	2,525
470	7/40	2,5	2,3	10,9	15,3	23,3	53,7	1, 2, 3	0,229
470	5/19,7	1,6	2,9	16,3	7,2	17,4	44,1	1, 2, 4	0,098
470	7/19,3	1,4	2,4	15,2	8,6	17,3	44,6	1, 2, 4	0,092
470	16/17,5	6,8	0,94	10,4	25,5	27	50,4	2, 1, 3	1,272

de oxidare a bioxidului de sulf este dată de suprapunerea vitezelor individuale ale mai multor etape elementare, a căror pondere este diferită, în funcţie de temperatură şi raportul reactanţilor. La temperaturi mai joase, modelul care dă cea mai mică eroare (deci se apropie cel mai mult de procesul real) este ASO_2, iar la temperaturi situate între 510 şi 550°C, mai adecvat devine modelul AO_2. Faptul că cele două modele se află la concurenţă în determinarea cineticii procesului, rezultă şi din evoluţia rapoartelor între abaterile medii, cu creşterea temperaturii şi a raportului (SO_2/O_2).

2. Reproducerea cu acurateţă a datelor experimentale nu constituie întotdeauna o dovadă a corectitudinii modelului, acesta putînd depinde şi de forma particulară a expresiei matematice a acestuia. Astfel, deşi abaterile medii caracterizînd modelul DSO_3 au valori minime, totuşi, acest model nu poate fi luat în consideraţie, deoarece conduce la exponenţi negativi şi supraunitari şi la o constantă de viteză scăzînd cu creşterea temperaturii [1].

3. Răspîndirea mai largă a modelului AO_2 în calculele inginereşti poate fi atribuită, mai curînd, formei matematice a ecuaţiei, decît apropierii de procesul real. La acest model factorii de corecţie utilizaţi în proiectare au un efect compensator al erorilor introduse de ecuaţii.

Se poate considera, deci, că, în cazul reacției de oxidare a bioxidului de sulf, modelele cinetice obținute, considerînd o singură etapă ca determinantă de viteză, se pot apropia de procesul real, dar nu îl pot reproduce integral. La deducerea ecuațiilor este necesar să fie atribuită o pondere mai mare zonelor apropiate de conversia de echilibru, care intervin mai substanțial în calculul volumului de catalizator. Calculul cel mai apropiat de realitate se poate obține cuplînd ecuațiile ASO_2 și AO_2, prima pentru domeniul temperaturilor scăzute și medii, a doua în zona temperaturilor ridicate. O aproximare relativ bună se poate obține, de asemenea, cuplînd ecuațiile de tip S și E.

Concluzii

A fost elaborată o metodologie de prelucrare a datelor experimentale care permite o apreciere cantitativă a valabilității diverselor modele și ecuații cinetice propuse pentru procesele de cataliză eterogenă. Prin aplicarea acestei metodologii la procesul de oxidare a bioxidului de sulf pe catalizatori de vanadiu s-a pus în evidență faptul că viteza globală a acestui proces este dată de suprapunerea a două etape elementare, a căror pondere se modifică în funcție de temperatură și raportul reactanților.

Simboluri

a	— concentrația SO_2, în fracții molare.
AB, $\overline{AB}$	— abatere curentă, abatere medie (relațiile 7 și 8).
b	— concentrația O_2, în fracții molare.
k_1, k_2	— constante de viteză ale reacției directe, respectiv inverse.
n	— ordin de reacție
N	— număr de perechi de valori ($dx/d\tau - x$).
x	— grad de conversie.
w_R	— viteză de reacție
α	— coeficient, avînd semnificația unei fracțiuni din variația căldurii de adsorbție pe suprafața activă a catalizatorului.
τ	— timp

Bibliografie

1. PINCOVSCHI, E., NGO CANH TUAN, BELCU, M. și ISOPESCU, A, Rev. Chim. (București), **36**, nr. 9, 1985, p. 818,
2. BORESKOV, G. K., „Kataliz v Proizdvostvo Sernei Sisloti". Goshimizdat, 1956.
3. PINCOVSCHI, E., Rev. Chim. (București), **28**, nr. 4, 1977, p. 332.
4. EKLUND, R. B., The rate of oxidation of sulfur dioxide Uppsala; Almquist et Wilkalls 1956.
5. MICHALEK, J. și VOSOLSOBE, J. Chem. Prem. **17/42**, nr. 10, 1967, p. 527.
6. HARA, H., Annales du Genie Chimie, Congres Intern. du Soufre• Toulouse, 1967, p. 187.

Intrat în redacție: 31.VIII.1982

recenzii

W. STRUBE: Der historische Weg der Chemie. **Drumul istoric al chimiei.** Vol. I: De la preistorie pînă la revoluția industrială. Ediția a 4-a, revăzută. VEB Deutscher Verlag für Grundstoffindustrie, Leipzig, 1984, 188 pag.

După cum indică și subtitlul, volumul I al lucrării tratează istoria chimiei, începînd cu epoca preistorică și pînă la revoluția industrială. Vastul material tratat este împărțit în 7 capitole: I. Scopul și sarcinile istoriei chimiei; II. Practica chimică pînă la începutul erei noastre; III. Teoriile chimice pînă la începutul erei noastre; IV. Alchimia; V. Chimia meșteșugărească pînă la revoluția industrială; VI. Arta experimentării (în chimie); și VII. Teoriile chimice pînă la Lavoisier. Din cuprinsul lucrării, se observă importanța deosebită acordată tratării istoriei chimiei aplicative, domeniu care, în general, a fost tratat mult mai sumar în istoriile mai vechi ale chimiei. În majoritatea lor, acestea descriu, în special, viața și descoperirile unor savanți consacrați, îndeosebi din Grecia antică și din Europa occidentală și acordă, adesea, un spațiu exagerat de mare diferitelor teorii, dintre care multe au fost ulterior complet infirmate de practică.

Datorită acestei viziuni moderne asupra tratării istoriei chimiei, cititorul află o multitudine de date asupra vieții materiale a societății omenești, în diferite perioade de timp și în diferite spații istorice și geografice. De asemenea, în lucrare este redat corect aportul adus la progresul chimiei de către învățați și experimentatori din numeroase țări și diferite epoci istorice, (de exemplu, Bolos din Mendes, secolul al III-lea e.n., Marcus Graecus, Semsadin Mohamed, Raymundus Lullus, Vitalis de Furno, toți din secolul al XIII-lea, Andreas Libavius și Biringuccio, ambii din secolul al XVI-lea) despre care se menționa prea puțin, sau chiar nimic, în istoriile mai vechi ale chimiei. Deosebit de interesant este capitolul al VI-lea al cărții, „Arta experimentării", care tratează, în special, mijloacele de producție specifice laboratoarelor de chimie (cuptoare, obținerea temperaturilor mai ridicate în laborator, procedee chimice în fază de laborator, vase, materiale, țeava de sudură a metalelor, vana pneumatică și analiza chimică calitativă și cantitativă). O tratare atît de exactă și interesantă a modului în care au evoluat laboratoarele chimice în decursul timpului este rar întîlnită în lucrările dedicate istoriei chimiei.

Modul în care au evoluat teoriile chimice în decursul timpului este tratat foarte exact și interesant, mai ales în capitolele al III-lea și al VII-lea ale cărții.

Bibliografia cuprinde 111 lucrări și este însoțită de o listă de alte zeci de lucrări care pot prezenta interes pentru cei care se ocupă de studiul unor capitole speciale din istoria chimiei.

Lucrarea se încheie cu un indice de nume și un indice de materie, care ușurează mult documentarea cititorului. Figurile din cuprinsul cărții contribuie mult la înțelegerea materialului tratat. Lucrarea prezintă un interes deosebit pentru toți cei interesați atît de istoria chimiei, în special, cît și de istoria științei, în general.

A. C. BANCIU

AURELIAN CĂLUȘARU

Conductibilitatea electrică a compușilor organici

III. Complecși cu transfer de sarcină*

C.Z.: 537.311:547—386

Complecșii cu transfer de sarcină se formează între molecule donoare și molecule acceptoare de electroni. Studiile în raze X au arătat că aceste sisteme sînt structurate pe coloane sau plane alternate, formate dintr-o componentă pe care se realizează conducția și o componentă de legătură. Din acest motiv, complecșii cu transfer de sarcină sînt sisteme în care conducția se produce pe suporturi cu una sau două dimensiuni. Se descriu atît structuri cu proprietăți acceptoare din clasa tetracianochinodimetanului și a benzochinonei, cît și structuri cu proprietăți donoare din clasa tetratiafulvalenei și a n-metilfenazinei. Se prezintă aplicațiile potențiale ale acestor metale organice.

The charge transfer complexes are formed by the association of both acceptor and donor molecules. X-ray studies showed that these systems are structured on alternate columns or planes formed from a conducting and a bounding component. That is why the charge transfer complexes are systems in which the electrical conductivity is produced in the one- or two-dimensional supports. Structures with acceptor properties from the tetracyanoquinodimethane and benzoquinone class, and also donor structures from the tetrathiafulvalene and n-methylphenazine class are described. Potential aplications of the organic metals are presented.

Комплексы с переносом заряда образуются между электронодонорными и электроноакцепторными молекулами. Исследования при помощи лучей X показали, что эти системы построены на чередующихся колоннах или плоскостях; они образованы из компоненты, через которую осуществляется проводимость и связывающей компоненты. По этой причине комплексы с переносом заряда являются системами, в которых проводимость создается на носителях, имеющих одно или два измерения. Описываются как структуры с акцепторными свойствами из класса тетрацианхинодиметана и бензохинона, так и структуры с донорными свойствами из класса тетратиафульвалена и N-метилфеназина. В дальнейшем указано потенциально возможное применение этих органических металлов.

Domeniul nou al metalelor organice reprezintă o direcție interesantă de cercetare, ce deschide perspective reale pentru aplicații de cea mai mare utilitate [1]. Compușii organici cu proprietăți conductoare sînt sisteme în care s-au descoperit tipuri noi de excitații, care conferă calități neobișnuite acestor materiale. În această situație, se poate înțelege interesul mare pe care l-au suscitat aceste studii, ca și dinamica deosebită ce caracterizează cercetările în această direcție.

Există două categorii de compuși organici care manifestă conductibilitate metalică: 1. complecși cu transfer de sarcină; 2. substanțe polimerice. În lucrare se tratează problema complecșilor cu transfer de sarcină.

1. Complecși cu transfer de sarcină

Sistemele sintetizate și studiate în perioada care a inițiat direcția de cercetare a metalelor organice aparțin categoriei de substanțe formate din molecule individuale, de tipul complecșilor cu transfer de sarcină [2]. Transferul de sarcină se produce prin deplasarea unui electron de la o grupă donoare la una acceptoare, ambele incluse într-un cristal ionic. Componenta donoare de electroni este reprezentată de atomi ai metalelor alcaline, amine, alchene bogate în electroni, molecule heterociclice sau aromatice. Componenta acceptoare cuprinde atomi de halogeni, chinone, alchene deficitare în electroni și, de asemenea, molecule heterociclice sau aromatice.

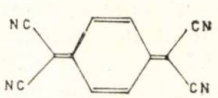
* Partea a II-a, a apărut în Rev. Chim. (București), 36, nr. 5, 1985, p. 411.

Dr. ing. AURELIAN CĂLUȘARU, ICECHIM-București.

Compușii organici de tipul complecșilor cu transfer de sarcină fac parte din categoria moleculelor structurate pe o singură dimensiune. În acești compuși, există electroni care se localizează parțial într-o bandă de conducție, ce are o lărgime determinată de atomii înconjurători. Principiul de bază care explică mecanismul conducției în aceste tipuri de substanțe a fost formulat de P e i e r l s [3], după care, la temperaturi scăzute, un metal unidimensional este instabil la distorsiunile rețelei. Lanțul în lungul căruia se deplasează sarcina este întins într-o regiune și contractat în alta. În acest fel, se localizează electronii de conducție, completînd o bandă de conducție cu energie mai joasă, și lăsînd goală o bandă cu energie mai mare. Există, astfel, o undă a densității de sarcină comensurată pe parametrul rețelei. Interbanda de energie conferă proprietăți izolatoare sau semiconductoare, în funcție de lărgimea ce-i corespunde. F r ö l i c h a arătat [4] că, în situația în care unda densității de sarcină este cuplată cu frecvența de vibrație a rețelei, această undă poate să traverseze liber cristalul, ceea ce favorizează caracterul de supraconducție față de starea de izolator. În cazul menționat, în care numărul pozițiilor rețelei cu o structură moleculară caracteristică este comensurat cu numărul electronilor, există o tranziție conductor metalic—izolator care se produce rapid, pe măsură ce unda densității de sarcină devine statică din cauza energiei potențiale ridicate, care trebuie să fie depășită pentru ca electronii să se deplaseze pe noile poziții în lungul lanțului din rețeaua cristalină. Este posibil să existe și situația în care unda densității de sarcină nu este comensurată pe rețeaua cristalină. În acest caz, unda se comportă ca un purtător de sarcină fără interacțiuni corelate cu parametrii rețelei, ceea ce poate conduce la fenomene de supraconductibilitate [4]. Un alt aspect al instabilității posibile pentru conductorii într-o singură dimensiune este modulația spinului, fără modulația rețelei. În acest caz, densitatea spinului este distorsionată în lungul lanțului și poate, în principiu, să conducă la o aranjare a spinilor caracteristică proprietăților antiferomagnetice. La aceasta pot să contribuie și defectele cristaline care creează potențiale aleatorii, care vor tinde să interacționeze cu unda densității de sarcină, favorizînd distorsiunile de tip Peierls.

2. Molecule acceptoare și donoare de electroni

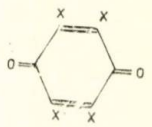
Încă din 1960, M e l b y și colaboratorii [2] au publicat sinteza unui compus nou cu proprietăți de acceptor pentru electroni, și anume 7, 7, 8, 8-tetraciano-*p*-chinodimetanul (TCNQ):



(1a)

O serie de complecși ai acestui compus cu substanțe donoare de electroni au proprietăți semiconductoare cu o conductivitate de ordinul a 10^{-5} ohm$^{-1}\cdot$cm^{-1}.

S-au căutat molecule cu proprietăți acceptoare având o compoziție principial diferită de aceea a TCNQ. O structură simplă este reprezentată de tetrahalo-*p*-benzochinonă:



(1b)

în care X reprezintă un atom de halogen. În acest fel, se dispune de o nouă posibilitate pentru studiul stoichiometriei, al gradului în care se realizează transferul de sarcină și al aglomerării moleculare, în cazul combinațiilor de tip metal organic.

Este interesant să se menționeze, în primul rînd, sistemele ce conțin TCNQ cu proprietăți electrice, care prezintă un interes deosebit. Derivatul chinolinic al TCNQ are o conductibilitate electrică foarte bună. Pentru interpretarea acestor proprietăți electrice remarcabile, s-au studiat modele de structuri cristaline, în care moleculele cu proprietăți acceptoare de electroni alternează cu cele donoare, după cum se arată în figura 1. S-a studiat posibilitatea ca acești compuși organici să manifeste proprietăți supraconductoare la temperaturi ridicate. În acest sens, modelul propus a fost acela al unor lanțuri de hidrocarburi liniare [5—7] înconjurate de molecule polarizabile în lungul cărora se realizează procesul de conducție electrică. Structura cristalină care favorizează conductibilitatea ridicată a acestor sisteme corespunde modelului din figura 2, cu molecule donoare și acceptoare grupate pe coloane în care se produce o suprapunere a orbitalilor π. Această suprapunere face posibilă delocalizarea electronilor în lungul coloanelor, fapt care imprimă o anizotropie puternică a conductibilității, în lungul axelor cristaline.

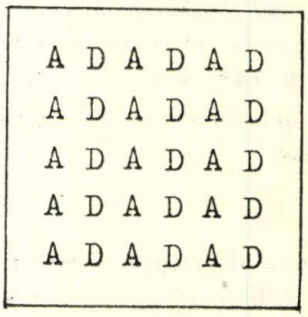
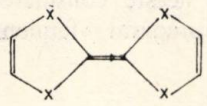


Fig. 1. Structurarea moleculelor donor — acceptor, în aglomerate amestecate.

Fig. 2. Structurarea moleculelor donoare și acceptoare, sub formă de lanțuri unidimensionale.

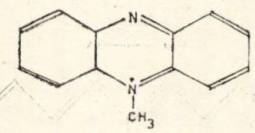
O etapă importantă în obținerea de sisteme ce au conductibilități electrice mari a fost reprezentată de sinteza unor compuși cu proprietăți donoare, de tipul:



(2)

în care X poate fi un atom de sulf, tetratiafulvalena (TTF) [7—11], de seleniu, tetraselenafulvalena (TSeF) [12], sau de telur, tetratelurafulvalena (TTeF) [6]. Clorura de TTF are o conductibilitate de 0,2 $ohm^{-1} \cdot cm^{-1}$ [7]. Conductibilități de tip metalic de ordinul 500 $ohm^{-1} \cdot cm^{-1}$ la temperatura ambiantă posedă, însă, combinațiile complexe ale TTF cu TCNQ [8].

În mod similar cu TTF, se comportă N-metilfenazina (NMP):



(3)

Complexul NMP cu TCNQ are o conductivitate de 200 $ohm^{-1} \cdot cm^{-1}$ [9]. Sistemele care posedă conductivități de acest ordin de mărime reprezintă combinații organice de tip metalic [6].

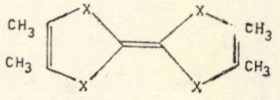
Pe baza sistemului TTF—TCNQ [8], s-a obținut o serie de compuși de tipul complecșilor cu transfer de sarcină, care au conductivități electrice ridicate. Acești compuși sînt derivați similari ai structurilor menționate.

Prin metoda difracției razelor X, s-a găsit că structura cristalină a sistemului TTF—TCNQ corespunde modelului din figura 3 [13, 14]. Se remarcă distribuirea uniformă a moleculelor de TTF și TCNQ în lungul axei *b*, sub formă de bare. Moleculele donoare și acceptoare nu se leagă la capete, ci sînt deplasate lateral, cu suprapunerea ciclurilor peste legături. Dubla legătură din afara ciclului este extinsă peste ciclul moleculei adiacente din coloana formată de moleculele sistemului considerat. Variația conductivității cu temperatura este complexă, la aceasta contribuind și trei tranziții de fază, dintre care unele sînt izolatori electrici. În alt domeniu de temperatură, există tranziții metal—semiconductor de tip Peierls. Un interes deosebit îl prezintă însă anizotropia puternică a cristalelor de TTF—TCNQ. Atît calculele ce consideră distorsiunile Peierls ale vectorului de undă [15—18], cît și unele date experimentale de spectroscopie în infraroșu [6] au condus la rezultatul că există un transfer incomplet de sarcină de la TTF la TCNQ, avînd ordinul de 0,59 electroni în banda TCNQ. Aceste date arată că avînd benzile parțial completate, ambele coloane contribuie la conductibilitatea metalică, al cărei mecanism reprezintă o problemă complicată, neelucidată pînă în prezent. Dar ceea ce este specific acestui sistem, și-l deosebește de sistemele cunoscute anterior, se poate interpreta, luîndu-se în considerație o serie de aspecte [6]: 1. analogia dimensiunilor moleculare; 2. planeitatea moleculei cu electroni π delocalizați; 3. gradul ridicat de simetrie (D_{2h}) și 4. favorizarea transferului incomplet de sarcină, datorită raportului potențial de ionizare/afinitatea electronică a perechii acceptor-donor.

Studiile referitoare la sinteza de alte molecule cu proprietăți donoare și acceptoare au luat în considerație, în special, stabilizarea stării de conductibilitate metalică și găsirea de substanțe organice cu proprietăți superconductoare.

3. Molecule donoare cu sulf, seleniu și telur în heterociclu

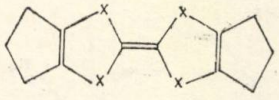
O importanță deosebită au substanțele cu molecule ce includ structura (2) a TTF. Din această serie, fac parte derivați cu legături sigma extinse, de tipul:



(4)

în care X poate fi un atom de sulf, tetrametiltiafulvalena (TMTTF) [22—24], sau de seleniu, tetrametilselenafulvalena (TMTSF) [25—28].

Alte structuri, ce conțin scheletul moleculei (2), sînt de tipul:



(5a)

în care pentru X=S molecula corespunde hexametilentetratiafulvalenei (HMTTF) [29]; pentru X=Se, este vorba de hexametilentetraselenafulvalena (HMTSF) [30, 31) și pentru X = Te, molecula este a hexametilentetratelurafulvalenei (HMTTeF) [32].

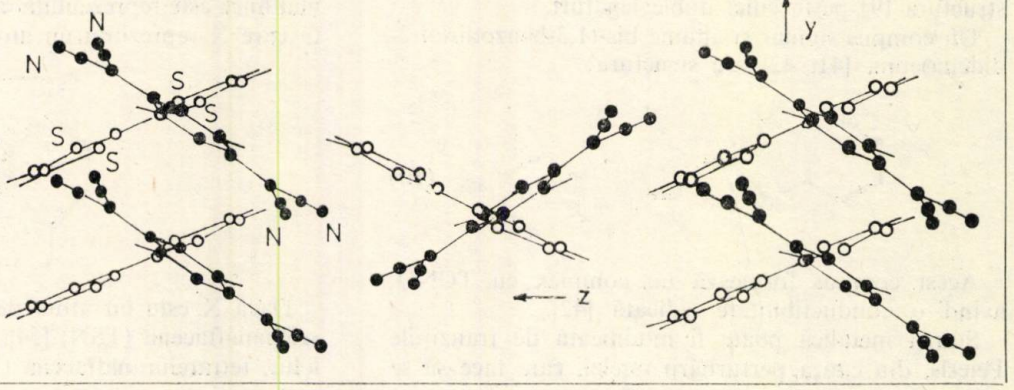
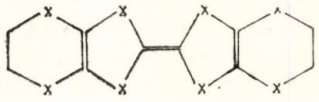


Fig. 3. Structura complexului TTF—TCNQ, pusă în evidență prin studii cu raze X.

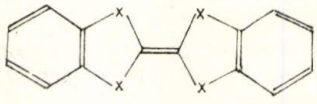
Similară cu structura (5a) este molecula de bis(etilenditiolo)tetratiafulvalena, cu X = S (BEDT—TTF) [6]:



(5b)

Dacă X = Se, se obține bis(etilenditiolo)tetraselenafulvalena (BEDT—TSF).

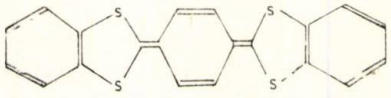
În cazul structurii dibenzotetratiafulvalenei (DBTTF) [33] de tipul:



(6)

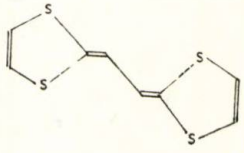
există un sistem mai extins de orbitali π. Și în această structură este posibil ca X = Se, deci dibenzotetraselenafulvalena (DBTSF) [34, 35], sau X = Te, dibenzotetrateluraffulvalena (DBTTeF) [36, 37].

S-a sintetizat, de asemenea, compusul ciclohexa-2,5-dienă-1,4-dilidenă-bis-1,3-benzoditiol [38]:



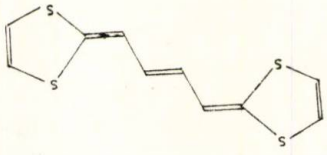
(7)

care împreună cu etandiilenidenă-2,2'-bis (1,3-ditiol) (EDBT) [39]:



(8)

și cu 1,4-butendiilidenă-2,2'-bis(1,3 ditiol) (BDBDT) [40]:

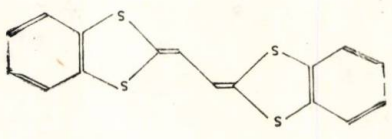


(9)

formează structuri donoare, care conțin două cicluri 1,3 ditiolice.

În acest fel, se realizează o conjugare care se extinde pentru structura (7) peste zece duble legături, pentru structura (8) peste patru duble legături, iar pentru structura (9) peste cinci duble legături.

Un compus similar și anume bis-(1,3-benzoditiol-2-ilidenă)etan, [41, 42] are structura:

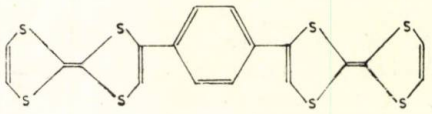


(10)

Acest compus formează un complex cu TCNQ, având o conductibilitate ridicată [42].

Starea metalică poate fi modificată de tranzițiile Peierls, din cauza perturbării rețelei, care face să se schimbe dimensionalitatea stării solide, mai ales în cazul sistemelor ce prezintă conductibilitate ridicată [43].

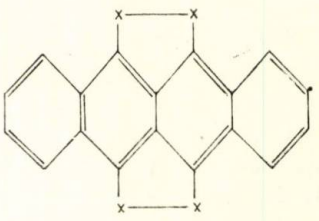
Ținînd seamă de aceste considerente, Kaplan și colaboratorii [44] au preparat *p*-fenilenbistetratiafulvalena:



(11)

Cu această substanță, s-a preparat un complex cu TCNQ, în proporție de 1:1, care prezintă proprietăți metalice interesante.

Altă structură, mai deosebită de cele anterioare, tot cu proprietăți donoare, este tetratiatetracena (TTT) [45, 46]:

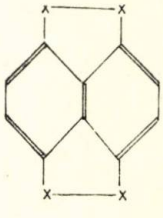


(12)

în care X este un atom de sulf. Dacă X reprezintă un atom de seleniu, atunci molecula corespunde tetraselenatetracenei (TST) [47], care formează săruri halogenate. Tetratiatetracena poate forma săruri de radical cation cu o serie de anioni [45]. În cazul în care anionul este iodul, se obține un compus ce prezintă o conductibilitate ridicată, $\sigma = 500-1200$ $ohm^{-1} \cdot cm^{-1}$ [48]. S-au preparat și studiat, de asemenea, sărurile acestui donor cu o serie de ioni de halogen având stoichiometrii variate [46, 49—51]. Toate aceste săruri prezintă proprietăți electrice interesante.

Rapoarte donor: acceptor variate se pot obține și prin metode electrochimice [52]. Sistemele cu stoichiometrii diferite, obținute prin electrocristalizare sînt deosebit de indicate pentru studii sistematice asupra influenței acestui parametru asupra proprietăților sistemelor considerate. În sistemul TTT—TCNQ, se pot forma complecși în raportul 1:1 și 1:2. În cazul TTT/TCNQ = 1/2, s-a constatat o conductivitate mai mare la temperatura ambiantă, ceea ce arată că ionizarea completă a TTT este cauza acestei creșteri de conductibilitate [45].

O structură similară cu (12), dar având o moleculă mai mică este reprezentată de tetratianaftalena (TTN), în care X reprezintă un atom de sulf [53]:



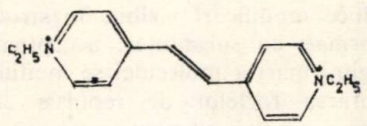
(13)

Dacă X este un atom de seleniu, se obține tetraselenanaftacena (TSN) [54], iar în cazul atomului de telur, tetrateluranaftacena (TTeN) [55]. S-au efectuat

cercetări asupra proprietăților halogenurilor corespunzătoare structurilor (12) [47] și (13) [54], în care X este un atom de seleniu. Studii cu raze X s-au publicat, de asemenea, în cazul combinației cu telurul, structura (13) [54]. Complecșii metalici ai TTT și TST au fost preparați și studiați într-o serie de lucrări publicate relativ recent [56, 57].

4. Molecule donoare cu azot în heterociclu

Un reprezentant al moleculelor donoare cu azot în heterociclu este N-metilfenazina (NMP), structura (3), menționată anterior. S-a arătat că acest donor, asociat cu acceptorul TCNQ, formează complecși de tip metalic. Alături de moleculele din clasa fenazinei, prezintă interes pentru acest fel de complecși heterociclii bipiridinici, ca 1,2-di(N-etil-4-piridinium)-etenă (DEPE) [48]:



(14)

și cei morfolinici, dintre care se menționează moleculele de tipul:

(15)

Structura (15) s-a sintetizat în cazul $R = CH_3$ și $R' = C_2H_5$, deci 4-metil-4-etilmorfolina (MEM) și în cazul $R = R' = C_2H_5$, deci 4,4-dietilmorfolina (DEM) [59—64].

Toate aceste substanțe formează complecși cu transfer de sarcină, prin asociere cu molecule acceptoare de tip TCNQ.

Metilfenazina, structura (3), combinată cu TCNQ, formează cristale cu o bună conductibilitate electrică [65], care includ coloane donor-acceptor regulate [66]. Dacă se substitue radicalul metil cu etilul (NEP) și se combină cu TCNQ, se obține un compus cu proprietăți izolatoare, în care există, de asemenea, coloane alternate donor-acceptor. Dar interesul pentru acest compus constă în existența legăturii sigma, care, cuplată cu anionul $TCNQ^-$ în coloane adiacente, formează spini împerechiați cu o stare fundamentală diamagnetică [67, 68]. Dacă această legătură sigma se distribuie la doi radicali anioni $TCNQ^-$, se formează compuși cu proprietăți magnetice interesante [68]. Dar chiar fenazina nesubstituită cu TCNQ [69], ca și complecșii 5,10-dihidro-5,10-dimetilfenazina formează complecși cu TCNQ [70] și $TCNQF_4$ [71], în care există o alternare de coloane. Prin studiul proprietăților magnetice, s-a găsit că ultimul complex este într-adevăr un sistem ionic [71].

Un tip de coloane, diferit de cele prezentate anterior, se compune din succesiunea AA DD AA DD, arătînd o dimerizare atît a moleculelor acceptoare, cît și a celor donoare. Acest tip de coloane s-a găsit în complexul 5-(1-butil)fenazină-TCNQ [72, 73]. Alte sisteme care formează grupuri dimerizate sînt unii complecși 2:3 ca: $(NEP)_2(TCNQ)_3$ [74] și (N- propilfenazină)$_2$ $(TCNQ)_3$ [75].

Dacă se formează complecși cu transfer de sarcină în care molecula acceptoare este lungă, de exemplu DEPE, structura (14), atunci se constată că stoichiometria complexului este controlată de lungimea moleculei. Acest acceptor se combină cu patru molecule de TCNQ, formînd un complex cu o conductivitate ridicată, $\sigma = 150—2200$ ohm^{-1}·cm^{-1} [58]. Conductivitatea acestui material crește cu scăderea temperaturii.

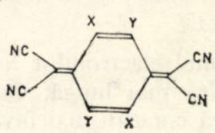
S-au studiat, de asemenea, complecși ai structurilor morfolinice de tipul (15) cu TCNQ. Ambele molecule, MEM și DEM formează complecși cu două molecule de TCNQ. Și în acest caz se obțin coloane cu grupuri dimerizate. Pentru compusul MEM $(TCNQ)_2$ s-a găsit la temperatura camerei $\sigma = 10^{-3}$ ohm^{-1}·cm^{-1}, ceea ce corespunde unor proprietăți semiconductoare. Variația cu temperatura are un caracter complex, deoarece se produc tranziții de fază. Astfel, la 20 K materialul devine izolant din cauza distorsiunilor Peierls de spin, dar la 335 K se produc tranziții electronice Peierls, care conferă materialului o conductivitate metalică [59—62].

O comportare diferită s-a constatat în cazul DEM $(TCNQ)_2$, în care grupa metil a fost substituită cu o grupă etil, în structura (15). În acest caz, apar două coloane TCNQ diferite, într-un singur compus. Una dintre coloane suferă o tranziție de fază cu spin Peierls la 30 K, iar cealaltă păstrează proprietățile de conductivitate ridicată. Dacă în loc de TCNQ se folosește $TCNQBr_2$, se formează patru complecși, cu stoichiometriile: 1:1, 3:4, 2:3 și 1:2. Și în acest caz, coloanele conțin grupuri dimerizate. În toate cazurile, conductivitățile sînt scăzute la temperatura ambiantă, dar complecșii 1:2 și 2:3 devin semiconductori la 450 K [76].

5. Molecule acceptoare din clasa TCNQ

S-a arătat anterior că structura acceptoare de electroni tipică (1a) este reprezentată de TCNQ. Este însă interesant să se studieze o serie de structuri care să corespundă unui spectru de afinități electronice prin care să se pună în evidență influența gradului de umplere a benzilor asupra fenomenelor de transport. În consecință, un interes deosebit îl prezintă sintetizarea unor molecule care să derive de la TCNQ și în care să se varieze natura și numărul substituenților, ca și extinderea scheletului în care se include structura de bază. Din punct de vedere practic, apar în acest caz probleme în procesul de sinteză chimică. Totuși, la nivelul posibilităților actuale se pot depăși aceste dificultăți, cel puțin la scara de laborator necesară pentru lucrările fundamentale.

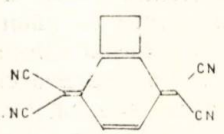
Ca o constatare generală, se menționează faptul că, prin introducerea substituenților în molecula de TCNQ, se obțin sisteme ce posedă o conductivitate electrică mai mică în comparație cu structura de bază. O reprezentare generală a substituenților pe structura TCNQ este următoarea:



(16)

Dacă în această structură se introduce în pozițiile X, Y ionul F, se obține tetrafluorotetraciano-*p*-chinodimetanul [77]. S-a studiat, de asemenea, structura în care X = CH_2Ph și Y = H, deci 2,5-dibenziltetraciano-*p*-chinodimetanul [78], ca și cazul X = Br, Y = H, deci 2,5-dibromotetraciano-*p*-chinodimetanul [6, 79]. Compusul menționat de tipul structurii (16), în care X = CH_2Ph, Y = H, deci 2,5-dibenziltetraciano-*p*-chinodimetanul, este interesant prin faptul că electronii slab legați ai grupelor benzilice sînt atașați moleculei puternic acceptoare de electroni a TCNQ [78]. Aceasta înseamnă că este posibil să se sintetizeze structuri în care unele părți formează componenta donoare, iar altele componenta acceptoare; raportul stoichiometric este în acest caz cel care corespunde structurii moleculare considerate. Compușii de acest tip sînt susceptibili de studii asupra modificărilor posibile ale mecanismului transferului de electroni. În ceea ce privește conductivitatea, s-a constatat că TCNQ simplu în combinație cu HMTSF formează unul din sistemele care au cea mai mare conductivitate ($\sigma = 1500$ ohm$^{-1}\cdot$cm^{-1}) [31], pe cînd $TCNQF_4$, în aceeași combinație, conduce la formarea unui compus avînd o conductivitate cu circa nouă ordine de mărime mai mică ($\sigma = 10^{-6}$ ohm^{-1}.cm^{-1}) [77]. Explicația acestor mari diferențe în comportare se poate da luîndu-se în considerare gradul de umplere a benzilor, menționat anterior. Astfel, în sistemul HMTSF—TCNQ transferul de sarcină este de numai 0,74 electron pe moleculă, pe cînd în sistemul HMTSF—$TCNQF_4$ transferul de sarcină este complet din cauza proprietăților puternice de acceptor de electroni. În această situație, se formează un izolator ionic complet de tipul Mott-Hubbard [80, 81]. O comportare similară s-a constatat și în cazul complecșilor formați de HMTTF cu TCNQ și $TCNQF_4$.

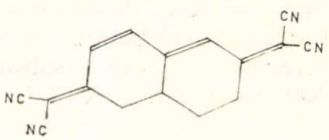
Încercări de studiere a influenței substituenților asupra structurii de bază a TCNQ au fost făcute prin atașarea unui ciclu butanic pe dubla legătură din nucleul de șase atomi de carbon, în pozițiile 2,5, după cum se exemplifică prin structura [82, 83]:



(17)

Substituția nu modifică în mod substanțial starea electronică a moleculei de bază. Acest compus formează cu TTF un complex 1:1, cu proprietăți metalice [83].

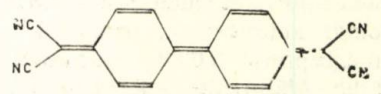
Prezintă, de asemenea, interes următoarea structură moleculară cu proprietăți acceptoare, și anume 11, 11, 12, 12-tetraciano-nafto-2,6-chinodimetanul (TNAP) [84, 85]:



(18)

În acest caz, sistemul electronilor π se extinde pe o structură moleculară mai lungă. Cu ajutorul structurii (16) se creează condiții mai favorabile ca formă și dimensiune pentru formare de complecși cu TTF. Coloanele care constituie cristalele acestui complex pot să formeze un sistem care să creeze condițiile optime pentru mărirea proprietăților conductoare. S-au obținut, într-adevăr, complecși metalici ai TNAP cu TTF [84] și HMTSF [66]. Limitările unor astfel de studii constau în dificultatea de a obține cristale de formă și dimensiuni favorabile.

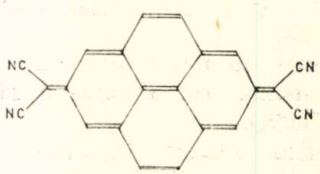
Față de structura (18), compusul 13,13,14,14-tetracianodifenochinodimetanul (TCNDQ) [86]:



(19)

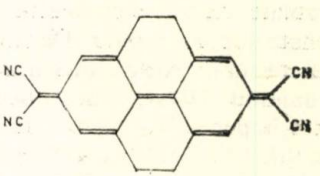
posedă o simetrie moleculară mult mai ridicată. Interesul pe care-l prezintă această structură constă mai ales în lungimea mare a moleculei acceptoare, care introduce modificări vizibile în structura complecșilor formați cu substanțele acceptoare. Efectul acestei lungimi mari a moleculei se modifică mai ales prin micșorarea forțelor de repulsie culombiană. Totuși, sinteza acestei substanțe prezintă complicații deosebite [86], din cauza tendinței de polimerizare. A fost însă posibil să se prepare anionii corespunzători acestei molecule cu o sarcină și două sarcini negative [87]. Structura (19) poate forma complecși cu TTF [88].

S-au luat în considerație, de asemenea, structuri mai complicate, avînd la bază molecula (19). Acestea sînt derivați ai pirenului, de tipul 13,13,14,14-tetraciano-4,5,9,10-tetrahidropirenochinodimetanul (TCNTHPQ) [88, 89]:



(20)

și 13, 13, 14, 14-tetracianopireno-2, 7-chinodimetanul (TCNPQ) [89, 91]:



(21)

Cercetări efectuate cu ajutorul voltametriei ciclice au arătat că molecula (20) se reduce reversibil în două trepte, formîndu-se radicali anioni, ca în cazul structurii (19) [88, 89]. Molecula acceptoare TCNTHPQ formează un complex cu molecula donoare TMTTF (structura 4), cu proprietăți conductoare a cărei conductivitate este de 0,2 ohm$^{-1}\cdot$cm^{-1} la temperatura ambiantă. În ceea ce privește structura (21), și în acest caz există un transfer incomplet de sarcină, iar în același timp această structură are proprietăți acceptoare de electroni mai puternice decît TCNQ [90, 91]. Cu molecula donoare de tipul TTF [80] se poate prevedea că s-ar forma complecși

cu o bună conductibilitate electrică. Verificarea experimentală a acestei presupuneri este îngreunată de dificultatea obținerii de cristale stabile.

În general, se poate remarca faptul că variantele de a diversifica structura și dimensiunile moleculei de TCNQ nu au dus la rezultate mai bune în ceea ce privește mărirea conductibilității complecșilor cu proprietăți metalice.

6. Molecule acceptoare de tip benzochinonă

S-au căutat molecule care să aibă o structură moleculară diferită de aceea a TCNQ. În acest sens, s-a menționat structura (1b) a derivaților benzochinonei. S-au luat în considerație complecșii formați de acești derivați [92—94]. Tetrahalo-*p*-benzochinona formează complecși cu o serie de donori ca TTF și TMTTF. Acești complecși au proprietăți metalice [94]. Totodată, prin structura (1b) s-a demonstrat că se pot forma complecși de tip metal organic, fără ca molecula să conțină TCNQ sau derivați ai acestuia. Pentru cazul în care în structura (1b), X = Br, studiile cu raze X au arătat mari similitudini cu sistemul TMTTF—TCNQ [93]. De exemplu, distanțele interplanare ale complecșilor celor doi acceptori cu TMTTF sînt aceleași. Este de remarcat un aspect structural comun între structura (1b) și TCNQ, cum ar fi forma ciclică chinonică. S-a constatat că, în cazul complexului format cu structura (1b), conductivitatea este mai mică decît în complexul cu TCNQ. Această diferență se poate atribui unei suprapuneri electronice mai mici care ar rezulta din distanța interplanară cu 0,1 Å mai mare în cazul structurii (1b) și care ar reprezenta influența atomilor de brom. În favoarea acestei explicații se poate menționa faptul că în aceeași structură în care X = Cl, se înregistrează o creștere ușoară a conductivității [94]. Cu toate acestea, există diferențe vizibile între energiile de vibrație moleculară în spectrele compușilor TMTTF-compus bromurat și TMTTF-TCNQ. În compusul TMTTF-TCNQ, se produce activarea termică a conductibilității și a susceptibilității magnetice sub influența tranziției Peierls, pe cînd în cazul TMTTF-compus, bromurat activarea are loc la temperatura ambiantă, cu mult peste temperatura de tranziție de 75 K. De aceea, ultimul sistem are proprietăți de semiconductor magnetic.

Este interesant să se semnaleze un caz în care s-a observat pentru prima oară tranziția de la un cristal molecular (neutru) la cristalul ionic, sub influența presiunii [95]. Din această categorie face parte complexul 1:1 TTF-DNB (*p*-dinitrobenzenul) [96]. În comparație cu TCNQ, molecula de DNB prezintă similitudini în dimensiunea moleculară, în simetria D_{2h}, ca și în faptul că electronegativitatea grupei NO_2 este similară cu aceea a grupei $=C(CN)_2$. Aceasta face ca ambii acceptori să aibă valori similare ale spinului și distribuția de sarcină asemănătoare în cazul radicalilor anionici care le corespund. Dar ceea ce prezintă interesul deosebit menționat este că sistemul TTF-DNB este izolator la temperatura ambiantă, avînd o conductivitate $\sigma = 2{,}5 \times 10^{-7}$ $ohm^{-1} \cdot cm^{-1}$. Structura arătată de studiul cu raze X indică aglomerări amestecate donor-acceptor care nu sînt formate, de obicei, în complecșii cu TTF. Dar, sub influența presiunii, se produce tranziția neutru-ionic semnalată.

7. Tranziții conductor-izolator

O proprietate interesantă pe care o au unii complecși cu transfer de sarcină este producerea unor tranziții bruște de la starea de conductor la cea de izolator, sub influența presiunii. Astfel, complexul TMTSF-2,5-dimetil TCNQ este primul în care starea de conductor se stabilizează sub influența presiunii la temperaturi sub 1 K. La presiunea atmosferică, tranziția se produce la 42 K [97, 98]. S-a interpretat acest fenomen pe baza hibridizării lanțurilor moleculare, care ar forma un solid bidimensional [99]. După alte interpretări, ar fi vorba de o grupare în perechi a stărilor electronice de tipul mecanismelor supraconductoare [98]. S-a găsit că $(TMTSF)_2PF_6$ este supraconductor la o presiune sub valoarea de 1 200 at, în jur de 1 K [100]. Proprietăți similare privind variația stării de supraconductibilitate sub presiune s-au găsit și în alte combinații ale TMTSF. Astfel, $(TMTSF)_2ClO_4$ prezintă fenomene de supraconductivitate de ordinul $\sigma > 10^5$ $ohm^{-1} \cdot cm^{-1}$ sub 1 K [26]. Studii structurale ale acestor sisteme, în care TMTSF este cationul, au indicat formarea de grupări în zig-zag pe planuri separate de anioni. Între aceste planuri, se realizează punți de contact prin intermediul atomilor de seleniu [27, 28]. În acest caz, conductivitatea este cauzată de suprapunerea orbitalilor atomilor de seleniu. Din acest motiv, rolul anionilor este secundar, reducîndu-se la acela de a determina geometria rețelei și gradul de umplere a benzilor electronice [101]. S-a găsit că în aceste sisteme nu există instabilități în densitatea undelor de sarcină, ci numai în densitatea spinilor la temperaturi scăzute [102]. S-a emis ipoteza că sarcina ar fi localizată, în timp ce spinul s-ar separa de sarcină și ar forma unde de densitate de spin [101]. Fenomenele caracteristice menționate își au originea în legătura C—Se, unde s-ar produce o amestecare a orbitalilor, care ar avea drept consecință o diminuare a conjugării și o polarizare a orbitalului π în radicalul cationic TMTSF, pe o direcție cristalografică, spre anionul asociat. Verificarea acestei ipoteze ar fi făcută de măsurările de conductivitate în sărurile $(TMTSF)_2X$ ($\sigma = 50$—300 $ohm^{-1} \cdot cm^{-1}$) și $(TMTTF)_2X$ ($\sigma = 500$ $ohm^{-1} \cdot cm^{-1}$). În ultimul caz, tranziția conductor—izolator se produce la temperaturi mai mari decît în cazul combinației cu seleniul [23, 102]. Unii compuși cu telurul arată tranziții numai la presiuni foarte înalte [23, 24].

O comportare interesantă au sistemele din clasa BEDT-TTF. Asociate cu anionul perclorat, formează o sare care se comportă ca un metal chiar la 300 K, fără existența tranzițiilor la starea de semiconductor [103, 104]. Anizotropia conductibilității a fost corelată cu studiile de structură în raze X [105], care arată o aranjare a moleculelor donoare cap la cap și nu față către față. În mod similar cu compușii de seleniu menționați, se consideră că procesul de conducție este realizat în acest caz prin contactul dintre atomii de sulf [105].

Aplicații în perspectivă

Dezvoltarea deosebită a cercetărilor întreprinse asupra complecșilor organici cu transfer de sarcină s-a datorat mai ales posibilității găsirii de aplicații pentru materiale noi cu proprietăți specifice. Pînă acum însă nu s-au găsit aplicații pentru nici unul dintre aceste materiale, deși proprietățile lor păreau să justifice speranțe foarte optimiste. Friabilitatea cristalelor de acest tip constituie o piedică importantă a pătrunderii lor în industrie. Un domeniu în care însă rezistența mecanică este mai puțin prohibitivă este acela al circuitelor din dispozitivele microelectronice. Sub acest aspect, s-a studiat posibilitatea de construire a unor senzori din filme subțiri semiconductoare de complecși ai TCNQ și TNAP cu ioni de cupru [106—109]. În procesul de fotoconversie, ca și în cel de redresare, funcționarea acestor dispozitive este similară cu aceea a elementelor MIS (metal-izolator-semiconductor), în care intervin bariere de potențial de tip Schottky. Un rol important în funcționalitatea acestor sisteme pare să fie jucat de cantitatea și tipul agenților de dopare [110, 111]. Proprietățile redox din aceste sisteme sugerează posibilitatea folosirii lor în celulele electrochimice cu electrolit solid [112—160], dar complexul TTF-TCNQ pare mai puțin promițător decît conductorii din clasa polimerilor cu duble legături conjugate [1]. S-au mai semnalat în literatură posibilități de folosire, cum ar fi unele conexiuni pentru capetele polare [114], în unele sisteme catalitice bazate pe proprietățile donoare de electroni [115], ca senzori în chimia analitică etc.

Un domeniu de cea mai mare importanță ar fi găsirea de sisteme supraconductoare la temperaturi mai ridicate decît în cazul metalelor. Aceasta ar putea să revoluționeze concepția asupra construcției motoarelor electrice, a electromagneților puternici și chiar a supercalculatoarelor, domeniu de cea mai mare perspectivă în viitorul apropiat. Totuși, într-o viziune mai realistă, rezultatele de pînă acum sînt încă departe de a justifica speranțele puse în găsirea de aplicații ample și importante în practica industrială curentă.

Concluzii

1. Cuplarea de molecule donoare și acceptoare de electroni în cadrul unor structuri ordonate conduce la crearea de sisteme cu o conductivitate ridicată, care au fost denumite *metale organice*. O conductivitate electrică ridicată apare în sisteme în care există doar un transfer parțial de electroni, de la molecula donoare la cea acceptoare.

2. Structura acceptoare de electroni tipică este reprezentată de molecula tetracianochinodimetanului. O altă structură cu proprietăți electrice similare este din clasa *p*-benzochinonei. Pe baza acestor structuri, se pot realiza o serie largă de molecule acceptoare de electroni.

3. Reprezentantul tipic al structurilor donoare de electroni este molecula de tetratiafulvalenă, după modelul căreia se pot lua în considerare o variație mare de structuri, în care atomii de sulf pot fi înlocuiți cu atomi de seleniu și telur. Proprietăți donoare au și unele structuri cu azot în heterociclu, cum sînt compușii de tip bipiridină sau morfolină.

4. Într-o serie de compuși cu transfer de sarcină apar tranziții conductor-izolator, care depind de temperatură și presiune. Creșteri considerabile ale conductivității electrice au sugerat analogia cu fenomenul de supraconductibilitate.

5. Există o serie mare de aplicații potențiale ale complecșilor cu transfer de sarcină, care sînt frînate de proprietăți mecanice nefavorabile și de instabilitatea materialelor din această categorie.

Bibliografie

1. CĂLUȘARU, A., Rev. Chim. (București), **35**, nr. 3, 1985, p. 217.
2. MELBY, L. R., HARDER, R. J., HERTLER, W. R., MAHLER, W., BENSON, R. E. și MOCHEL, W. E., J.A.C.S., **84**, 1962, p. 3 374.
3. PEIERLS, R. E., „Quantum Theory of Solids", Oxford University Press, Oxford, 1955.
4. FRÖLICH, H., Proc. Royal Soc., A **233**, 1954, p. 296.
5. LITTLE, W. A., Phys. Rev., A **134**, 1964, p. 1 416.
6. BRYCE, M. R. și MURPHY, L. C., Nature, **309**, 1984, p. 119.
7. WUDL, F., WOBSCHALL, D. și HUFNAGEL, E. J., J.A.C.S., **94**, 1972, p. 670.
8. FERRARIS, J., COWAN, D O., WALATKA, V. V. și PERSTEIN, J. H., J.A.C.S., 95, 1973, p. 984.
9. COLLEMAN, L. B., COHEN, J. A., GARITO, A. F. și HEEGER, A.J., Phys. Rev., B 7, 1973, p. 2 122.
10. WUDL, F., SMITH, G. M. și HUFNAGEL, E. J., J.C.S. Chem. Commun., 1970, p. 1 453.
11. COLLEMAN, L. B. et al., Solid St. Commun., **12**, 1973, p. 1 125.
12. ENGLER, E. M. și POTLER, V. V., J.A.C.S., **96**, 1974, p. 7 376.
13. PHILLIPS, T. E., KISTENMACHER, T. J., FERRARIS, J. P. și COWAN, D. O., J.C.S. Chem. Commun., 1973, p. 471.
14. KISTENMACHER, T. J., PHILLIPS, T. E. și COWAN, D. O., Acta crystallogr., B **30**, 1973, p. 763.
15. DENOYER, F., COMÈS, R., GARITO, A. F. și HEERGER, A. J., Phys. Rev. Lett., 35, 1975, p. 445.
16. COMÈS, R., SHAPIRO, S. M., SHIRANA, G., GARITO, A. F. și HEEGER, A. J., Phys, Rev. Lett., 35, 1975, p. 1 518.
17. KHANNA, S. K., POUGET, J. P., COMÈS, R., GARITO, A. F. și HEEGER, A. J., Phys. Rev., B **16**, 1977, p. 1 468.
18. ELLERSON, W. D., SHAPIRO, S. M., SHIRANE, G. și GARITO. A. F., Phys. Rev., B **16**, 1977, p. 3 244.
19. FRIEND, R. H. și JÉROME, D., J. Phys., C **12**, 1979, p. 1 441.
20. JÉROME, D. și SCHULZ, H. J., „Extended Linear Chain Compounds", Vol. 2, Edited by MILLER, J. S., Plenum Press, London, 1982, p. 159 204.
21. JÉROME, D. și SCHULZ, H. J., Springer Ser. Solid State Sci., **23**, 1981, p. 239.
22. FERRARIS, J. P., POEHLER, T. O., BLOCH, A. N. și COWAN. D. O., Tetrahedron Lett., 1973, p. 2 553.
23. PORKIN, S. S. P., CREUZET, F., RIBAULT, J., JÉROME, D., BECHGAARD, K. și FABRE, J. M., Molec. Cryst. Liq. Cryst., **79**. 1982, p. 249.
24. FREIDEL, J. și JÉROME, D., Contemp. Phys., 1982, p. 583.
25. KISTENMACHER, T. J., EMGE, T. J., SHU, P. și COWEN, D. O., Acta Crystallogr., B **35**, 1979, p. 772.
26. BECHGAARD, K., CARNEIRO, K., OLSEN, M., RAZMUSSEN, B. și JACOBSEN, C. S., Phys. Rev. Lett., **46**, 1981, p. 852.
27. BECHGAARD, K. et al., J.A.C.S., **103**, 1981, p. 2 440.
28. THORUP, N., RINDORF, G., SALING, H. și BECHGAARD, K., Acta Crystallogr., B 37, 1981, p. 1 236.
29. GREENE, R. L. et al., Solid St. Commun., **20**, 1976, p. 943.
30. SPENSER, H. K., LAKSHMIKANTHAM, M. V., COVA, M. P. și GARITO, A. F., J.C.S. Chem. Commun., 1975, p. 867.
31. BLOCH, A. N., et al., Phys. Rev. Lett., **34**, 1975, p. 1 561.
32. WUDL, F. și AHARON-SHALOM, E., J.A.C.S., **104**, 1982, p. 1 154.
33. HURTLEY, W. R. H. și SMILES, S., J. Chem. Soc., 1926, p. 1 821.
34. LERSTRUP, K., LEE, M., WIYGUL, F. M., KISTENMACHER, T. J. și COWAN, D. O., J.C.S. Chem. Commun., 1983, p. 294.
35. JOHANSEN, I., BECHGAARD, K., MARTENSEN, K. și JACOBSEN, C., J.C.S. Chem. Commun., 1983, p. 295.
36. LERSTRUP, K., TALHAM, D., BLOCH, A., POEHLER, T. și COWAN D., J.C.S. Chem. Commun., 1982, p. 336.
37. CARROLL, P. J. et al., J.C.S. Chem. Commun., 1982, p. 1 316.
38. UENO, Y., NAKAYAMA, A. și OKAWARA, M., J.C.S. Chem. Commun., 1978, p. 74.
39. YOSHIDA, Z., KAWASE, T., AWAJI, H. și SUGIMOTO, I., Tetrahedron Lett., **24**, 1983, p. 3 469.
40. YOSHIDA, Z., KAWASE, T., AWAJI, H. și YONEDA, S., Tetrahedron Lett., **24**, 1983, p. 3 473.
41. KAWASE, T., AWAJI, H., YONEDA, S. și YOSHIDA, S., Heterocycles, **18**, 1982, p. 123.
42. BRYCE, M. R., J.C.S. Chem. Commun., 1983, p. 4.
43. WUDL, F., „The Physics and Chemistry of Low Dimensional Solids", Editor ALCACER, L., Reidel, Dordrecht, 1980, p. 265.
44. KAPLAN, M. L., HADDON, R. C. și WUDL, F., J.C.S. Chem. Commun., 1977, p. 388.
45. BURAVOV, L. I. et al., Pisma Zh. Eksp. Teor. Fiz., **20**, 1974, p. 457.
46. JONES, M. T., JANSEN, S., ACAMPARA, L. A. și SANDMAN, D. J., J. Phys., **44**, C 3, 1983, p. 1 159.
47. ZOLOTUKHIN, S. P. et al., Izv. Akad. Nauk S.S.S.R., Ser. Khim., 8, 1978, p. 1 816.
48. BURAVOV, L. et al., J.C.S. Chem. Commun., 1976, p. 720.
49. MIHALY, G., JANOSSY, A. și GRÜNER, G., Solid St. Commun. **22**, 1977, p. 771.
50. ABRAHAMS, E. și GARIKO, L. P., Solid St. Commun., **25**, 1978, p. 521.
51. HITTI, B., MAYER, C. W. și RIHS, G., Solid St. Commun, **41**, 1982, 1982, p. 787.
52. KATHRIRGAMANTHAN, P. și ROSSEINSKY, D. R., J.C.S. Chem. Commun., 1980, p. 356.

53. WUDL, F., SCHAFER, D. E. şi MILLER, B., J.A.C.S., 98, 1976, p. 252.
54. YAMAHIRA, A., NOGAMI, T. şi MIKAWA, H., J.C.S. Chem. Commun, 16, 1983, p. 904.
55. SANDMAN, D. J., STARK, J. C., HAMMILL, G. P., BURKE, W. A., şi FOXMAN, B. M., Molec. Cryst. Liq. Cryst., 86, 1982, p. 79.
56. OHNISHI, S., NOGAMI, T. şi MIRAWA, H., Chem. Lett., 1982, p. 1 841.
57. ENDERS, H., KELLER, H. J., QUECKBÖRNER, J., VEIGEL, J. şi SCHWEITZER, D., Molec. Cryst. Liq. Cryst., 86, 1982, p. 111.
58. ASHWELL, G. J., Phys. St. Sol., B 86, 1978, p. 705; idem, Nature, 290, 1981, p. 686.
59. MORROW, M. et al., Canad. J. Phys., 58, 1980, p. 334.
60. van BODEGOM, B. şi BOSCH, A., Acta Crystallogr., B 37, 1981, p. 863.
61. BOSCH, A. şi VAN BODEGOM, B., Acta Crystallogr., B 33, 1977, p. 3 013.
62. HUZINIGA, S. et al. Phys. Rev., B 19, 1979, p. 4 723.
63. SCHWERDTFEGER, C. F., WAGNER, H. J. şi SAWATZKY, G. A., Solid St. Commun., 35, 1980, p. 7.
64. de JONGE, W. J. M. şi KOPINGA. K., Solid St. Commun., 42, 1982, p. 851.
65. EPSTEIN, A. J., ETEMAD, S. GARITO, A. F. şi HEEGER, A. J., Phys. Rev., B 5, 1972, p. 952.
66. KOBAYASHI, H., Bull. Chem. Soc. Japan, 48, 1975, p. 1 373.
67. MORISON, B., PLASTAS, H. J., COLEMAN, L. B. şi STEWART, J. M. Acta Crystallogr., B 34, 1978, p. 540.
68. HARMS, R. H. et al., Molec. Cryst. Liq. Cryst., 65, 1981, p. 179.
69. GOLDBERG, I. şi SAMUELI, U., Acta Crystallogr., B 29, 1973, p. 440.
70. GOLDBERG, I. şi SAMUELI, U., Acta Crystallogr., B 29, 1973, p. 421.
71. SVAS, Z. G. et al., J. Chem. Phys., 74, 1981, p. 5 287.
72. HARMS, R. H. et al., Molec. Cryst. Liq. Cryst., 85, 1982, p. 249.
73. METZGER, R. M. et al., J. Chem. Phys., 77, 1982, p. 6 203.
74. SANZ, F. şi DALY, J. J., J.C.S. Perkin Trans., 2, 1975, p. 1 146.
75. HARMS, R. H., KELLER, H. J., NÖTHE, D. şi WEHE, D., Acta Crystallogr. B 38, 1982, p. 2 838.
76. BRYCE, M. R. şi HOWARD, J. A. K., Tetrahedron Lett., 24, 1983, p. 1 205.
77. HAWLEY, M. E., POEHLER, T. O., CARRUTHERS, T. F., BLOCH, A. N. şi COWAN, D. O., Bull. Am. phys. Soc., 23, 1978, p. 424.
78. BECKER, J. Y., BERNSTEIN, J., BITTNER, S., LEVI, N. şi SHAIK, S. S., J.A.C.S., 105, 1983, p. 4 468.
79. BRYCE, M. R. şi HOWARD, J. A. K., Tetrahedron Lett., 23, 1982, p. 4 273.
80. DEORESSE, J. T., EVARD, R. P., şi van DOREN, V. E. (Editori), Highly Conducting One-Dimensional Solids, Plenum, New York, 1979.
81. WEYLL, C., ENGLER, E. M., ETEMOND, S., BECHGAARD, K. şi LEHANNO, G., Solid St. Commun., 1976, p. 925.
82. MELBY, L. R., Canad. J. Chem., 43, 1965, p · 1 448.
83. YAMAGUCHI, S., TATEMITSU, H., SAKATA, Y., ENOKI, T. şi MISUMI, S., J.C.S. Chem. Commun., 1982, p. 1 065.
84. BERGER, P. A., DAHM, D. J., JOHNSON, G. R., MILES, M. G. şi WILSON, J. D., Phys. Rev., B 12, 1975, p. 4 085.
85. BECHGARD, K., JACOBSEN, G. S. şi ANDERSON, N. H., Solid St. Commun., 25, 1978, p. 875.
86. SAUDMAN, D. J. şi GARITO, A. F., J. Org. Chem., 39, 1974, p. 1165.
87. ADDISON, A. W., DALAL, N. S., HOYANO, Y., HUZINGS, S. şi WEIHLER, L., Canad. J. Chem., 55, 1977, p. 4 191.
88. AHARON-SHALOM, E., BECKER, J. Y. şi AGRANAT, I., Nouv. J. Chim., 3, 1979, p. 643.
89. MAXFIELD, M., COWAN, D. O., BLOCH, A. N. şi POEHLER, T. Q., Nouv. J. Chim., 3, 1979, p. 647.
90. MAXFIELD, M., WILLI, S. M., COWAN, D. O., BLOCH, A. N. şi POEHLER, T. O., J.C.S. Chem. Commun., 1980, p. 947.
91. ACTON, N., HOU, D., SCHWARZ, J. şi KATZ, T. J., J. Org. Chem., 47, 1982, p. 1 011.
92. TORRANCE, J. B., MAYERLE, J. J., LEE, V. Y. şi BECHGAARD, K., J.A.C.S., 101, 1979, p. 4 747.
93. MAYERLE, J. J. şi TORRACE, J. B., Acta Crystallogr., B 37, 1981, p. 2 030.
94. TORRANCE, J. B., MAYRLE, J. J., LEE, V. Y., BOZIO, R. şi PECILE, C., Solid. St .Commun., 38, 1981, p. 1 165.
95. TORRANCE, J. B., VAZQUEZ, J. E., MAYERLE, J. J. şi LEE, V. Y. Phys. Rev. Lett., 46, 1981, p. 253.
96. BRYCE, M. R., SECCO, A. S., TROTTER, J. şi WEIHLER, L., Canad. J. Chem., 60, 1982, p. 2 057.
97. JACOBSEN, C. S., MORTENSEN, K., ANDERSEN, J. R. şi BECHGAARD, K., Phys, Rev., B 18, 1978, p. 905.
98. ANDRIEUX, A., DUROURE, C., JEROME, D. şi BECHGAARD, K., J. Phys. Paris Lett., 40, 1979, p. L-381.
99. HARDEBUSCH, U., et al., Solid St. Commun., 32, 1979, p. 1 151.
100. BECHGAARD, K., JACOBSEN, C. S., MORTENSEN, K., PEDERSEN, H. J. şi THORUP, N., Solid St. Commun., 38, 1980, p. 1 119.
101. WUDL, F., J.A.C.S., 103, 1981, p. 7 064.
102. BECHGAARD, K., Molec. Cryst. Liq. Cryst., 79, 1982, p. 1.
103. SAITO, G., ENOKI, T., TORIUMI, K. şi INOKUCHI, H., Solid St. Commun., 42, 1982, p. 557.
104. SAITO, G., ENOKI, T. şi INOKUCHI, H., Chem. Lett., 1982, p. 1 345.
105. KOBAYASHI, H. et al., J.A.C.S., 105, 1983, p. 297.
106. POTEMBER, R. S., POEHLER, T. O. şi BENSON, R. C., Appl. phys. Lett., 41, 1982, p. 548.
107. KAMITSOS, E. I., TZINIS, C. H. şi RISEN, W. M., Solid St. Commun., 42, 1982, p. 561.
108. KAMITSOS, E. I. şi RISEN, W. M., Solid St. Commun., 45, 1983, p. 165.
109. POTEMBER, R. S., POEHLER, T. O., RAPPA, A., COWAN, D. O. şi BLOCH, A. N., Synt. Metals, 4, 1982, p. 371.
110. CHIANG, C. K. et al., Appl. phys, Lett., 33, 1978, p. 18.
111. CHAMBERLAIN, G. A., Solar Cells, 8, 1983, p. 47.
112. JAEGAR, C. D. şi BARD, A. J., J.A.C.S., 102, 1980, p. 5 435.
113. SANDMAN, D. J., ZOSKI, G. D., SAMUELSON, L. şi BURKE, W. A., Synt. Metals, 4, 1982, p. 249.
114. DELHAES, P., LUSSAN, C., VALIRON, M. O. şi AMIELL, J., FEBS Lett., 69, 1976, p. 252.
115. MEGURO, K. şi ESUMI, K., J. Colloid. Interface Sci., 59, 1977, p. 93.

Intrat în redacţie: 10.VI.1985

brevete

DERIVAT DE 1,1'-OXI-BIS-AMINOBENZEN ŞI PROCEDEU DE OBŢINERE A ACESTUIA

Brevet R.S.R. nr. 83731

Invenţia se referă la un derivat de 1,1'-oxi-*bis*-aminobenzen produs cu activitate biologică, precum şi la un procedeu pentru prepararea acestuia. Prin acest procedeu se lărgeşte gama derivaţilor de 1.1'-oxi-*bis*-aminobenzen cu un produs nou, cu activitate psihotropă, şi anume 1,1'-oxi-bis-(2-clor-4-amino-4-etoxi)benzen, substanţă cristalină, de culoare galbenă, cu punct de topire 86—87°C, care se obţine prin reducerea 1,1'-oxi-*bis*-nitrobenzenului, în mediu de etanol şi apă, cu clorură de calciu şi zinc, la temperatura de reflux.

Aplicarea invenţiei prezintă avantajul obţinerii unui compus nou cu acţiune psihotropă.

Dosar nr.: 106352 Int. Cl.[3] C 07 C 103/75
Data înregistrării: 19.01.1982 Titular: Institutul de Cercetări Chimico-Farmaceutice — Bucureşti
Data publicării: 30.05.1984

DOREL RADU

Structura unor polimeri anorganici în stare vitroasă

I. Un model electronic al structurii unor polimeri anorganici

C.Z. 678. 075: 546

Pentru polimerii anorganici vitroși se consideră că din punct de vedere stereochimic sînt importante următoarele caracteristici: a) numerele de coordinare de la doi la patru pentru formatorul de rețea $\mathcal{F}$ în raport cu atomul din punte $\mathcal{Q}$; b) interconectarea unităților structurale numai prin vîrfuri (legături simple). Luînd în considerare configurația electronică a atomilor se precizează acele elemente chimice care pot avea rol de $\mathcal{F}$ sau/și $\mathcal{Q}$. Pentru aceasta se propune un model de interconectare a unităților structurale care să conducă la diferite tipuri de polimeri anorganici.

For vitreous inorganic polymers, the following structural stereochemical characteristics are considered as being important: a) coordination numbers from two to four for network former $\mathcal{F}$ as against the bridging atom $\mathcal{Q}$; b) interlinkage of structural units only by sharing corners (simple bonds). Taking into account the electronic configuration of the atoms, the elements which can act as $\mathcal{F}$ or/and $\mathcal{Q}$ units are outlined. Therefore, an interconnection model of structural units which can lead to different types of inorganic polymers, is suggested.

Для неорганических стеклообразных полимеров считают, что со стереохимической точки зрения важными являются следующие характеристики: (а) числа координации от двух до четырех для образователя решетки $\mathcal{F}$ по отношению к мостиковому атому $\mathcal{Q}$; (б) взаимосвязывание структурных единиц только через вершины (простые связи). Учитывая электронную конфигурацию атомов определяются те химические элементы которые могут иметь роль $\mathcal{F}$ или/и $\mathcal{Q}$. Для них предлагается модель взаимосвязывания структурных единиц, приводящая к различным типам неорганических полимеров.

Cercetarea polimerilor anorganici s-a făcut într-un mod mai sistematic abia în ultimele decenii [1—4], cînd o bună parte dintre ei și-au găsit aplicații practice interesante.

Cu toate acestea, datorită diversității mari a polimerilor anorganici, există mari dificultăți în încercarea de a elabora o teorie unică generală care să explice tipurile structurale și proprietățile acestor clase de substanțe.

a. Din punctul de vedere al configurației, polimerii anorganici se pot împărți în următoarele categorii:

— polimeri macromoleculari de tip unidimensional (care se dezvoltă într-o singură direcție), cazul lanțurilor de sulf, de metasilicați;

— polimeri bidimensionali (lamelari, stratificați), ca, de exemplu, hidrargiritul, anhidrida arsenioasă, etc.;

— polimeri tridimensionali, realizați prin legarea în spațiu a unor tetraedre, ca în cazul SiO_2, $(SiC)_n$, $(ZnS)_n$, sau octaedre, rutilul.

Dr. ing. DOREL RADU, Institutul Politehnic — București. Facultatea de Tehnologie Chimică.

În cazul oricărei configurații structurale, se pot întîlni polimeri homo- sau heterocatenari. Dacă, din punctul de vedere al tipurilor de structură, polimerii anorganici nu aduc în plus, față de polimerii organici, decît structurile tridimensionale formate din poliedre de coordinație caracteristice pentru numere de coordinație mai mari decît 4, din punctul de vedere al diversității compoziției avantajul este net în favoarea polimerilor anorganici. Varietatea mult mai mare se explică prin numărul mai mare de atomi care pot juca în cadrul acestei clase de substanțe rolul de formator sau de punte (de legătură între diverse unități structurale constitutive).

b. Elementele care compun polimerii anorganici pot fi regăsite în poliedre de coordinare diferite, dar avînd și valențe diferite, în timp ce carbonul din polimerii organici își păstrează întotdeauna valența constantă. Ceea ce mărește complexitatea problemelor legate de structura polimeră este faptul că același element poate juca roluri diferite în raport cu elemente diferite.

c. Acestor aspecte, care ilustrează varietatea structurală a polimerilor anorganici, li se adaugă un altul:

tendința acestor compuși de a forma cicluri de mărimi diferite, tendință care este superioară față de aceea manifestată în chimia organică. Aceasta se explică prin faptul că unghiurile din cadrul punților polimerilor organici sînt de circa 110° — corespunzînd hibridizării sp^3 a carbonului — ceea ce permite formarea mai probabilă a ciclurilor cu 6 atomi. Deoarece pentru unghiurile din punțile polimerilor anorganici se realizează valori cuprinse între 110 și 180°, este de așteptat ca numărul tipurilor de cicluri să fie mai mare, realizarea lor fiind foarte probabilă din punct de vedere stereoenergetic [3, 4].

d. Datorită structurii sale electronice, după realizarea legăturilor chimice, carbonului nu-i mai rămîn în straturile de valență orbitali liberi care ar putea eventual să participe la interacțiuni de tip donor—acceptor. Pentru majoritatea elementelor formatoare de polimeri anorganici, acest tip de interacțiuni se manifestă implicînd unele particularități structurale. În acest fel se pot influența, printre altele, tendința de ciclizare, tipul ciclului de stabilitate maximă, ordinul legăturii și valoarea unghiurilor din punți.

Această afirmație poate fi probată astfel: pentru Sb_2O_3, care este caracterizat printr-o valoare a unghiului din punte de circa 119°, cel mai probabil ciclu este acela format din trei atomi de stibiu și trei atomi de oxigen. Din cauza interacțiunii orbitalilor atomului de oxigen cu electroni neparticipanți cu orbitalii *d* liberi ai stibiului, rezultă ca mai probabil un ciclu format din patru legături Sb—O. Din același motiv, ciclurile cu cinci legături Si—O sînt mai puțin probabile decît acelea cu șase legături Si—O.

I. Capacitatea elementelor de a forma polimeri anorganici

1. *Premise*

Structurile polimere apar prin interconectarea mai multor unități constitutive (meri) de forma $\mathcal{F}\mathcal{L}_n$, unde $\mathcal{F}$ se consideră ca formator de rețea, $\mathcal{L}$ ca element de punte, iar n reprezintă, de fapt, numărul de coordinare (N.C.) al lui $\mathcal{F}$, în raport cu $\mathcal{L}$, în condițiile date. Dacă $\mathcal{F}$ și $\mathcal{L}$ sînt identici, polimerii formați sînt homocatenari, în celelalte cazuri rezultînd polimeri heterocatenari. (Și aceștia, la rîndul lor, pot fi formați dintr-un singur fel de meri sau din meri diferiți). Indiferent de numărul de elemente constitutive, la obținerea polimerilor concură două categorii de factori: intrinseci și externi. Factorii interni sînt legați de structura electronică a elementelor componente și definesc caracteristicile stereochimice ale structurii (tipul și modul de interconectare a unităților structurale, distanțe internucleare, unghiuri specifice etc.), precum și stabilitatea energetică a legăturilor chimice formate și a structurii în ansamblu [5].

Factorii exteriori cuprind condițiile de obținere: presiunea, temperatura etc. În fond, prima categorie de factori definește cum trebuie să fie structura polimeră respectivă, iar cea de-a doua, cum se poate, eventual, obține. În continuare se vor face aici referiri numai asupra factorilor intrinseci.

O primă cerință importantă pentru elementele care trebuie să formeze o structură polimeră este aceea de a dispune — conform structurilor electronice — de posibilitatea de a forma legături chimice dirijate în spațiu (covalente sau cu o pondere ridicată a gradului de covalență). Aceasta este valabilă atît pentru polimerii cristalini, cît și pentru cei amorfi și, în mare măsură, pentru polimerii vitroși. Deoarece în cazul prezentat interesează doar polimerii necristalini, studiul va avea în vedere doar elemente care realizează poliedre de coordinare la care probabilitatea este mai mare ca interconectarea să se realizeze prin intermediul vîrfurilor (deci prin legături simple), iar nu prin muchii sau fețe (legături multiple), știut fiind că în acest al doilea caz este favorizată apariția structurii cristaline. În consecință, elementele trebuie să prezinte numere de coordinare între 2 și 4.

2. *Formarea și stabilitatea unităților structurale*

În funcție de locul lor în tabelul periodic, elementele dispun de orbitali participanți (O.P.) cu diferite grade de ocupare cu electroni, prin intermediul cărora formează legături chimice și, eventual, orbitali neparticipanți (O.N.) liberi sau ocupați cu doi electroni, după cum se indică în tabelul 1.

Tabelul 1

TIPURI DE ORBITALI ATOMICI

Orbitali atomici	participanți la legătura chimică: (O.P.)	liberi	neocupați, 0
		ocupați cu:	un electron, 1
			doi electroni, 2
	neparticipanți (O.N.)	liberi	0_n
		ocupați	2_n

La formarea legăturilor chimice, $\mathcal{F}$ și $\mathcal{L}$ participă cu cîte un orbital pur sau hibridizat, astfel ca suma electronilor de pe cei doi orbitali să fie 2. În funcție de numărul de orbitali care satisfac această cerință, se pot prevedea tipurile de hibridizare posibile pentru atomii $\mathcal{F}$ și $\mathcal{L}$, ca și tipul de poliedre de coordinare pentru unitatea structurală. În tabelul 2 se prezintă pentru N.C. de la 2 la 4 diverse tipuri de hibridizări posibile pentru cazurile enunțate în tabelul 1. Tipul cel mai probabil de hibridizare dintre mai multe posibile se adoptă în funcție de mai mulți factori, dintre care cei mai importanți sînt simetria și stabilitatea relativă a ansamblului de orbitali hibridizați, precum și structura electronică a atomilor cu care se realizează legăturile chimice.

Pentru exemplificare se prezintă cazul unor elemente care formează polimeri în stare vitroasă împreună cu oxigenul: *B*, Si, *P*. Astfel, structuri de tipul: $-B=O$, $-P=O$, $\diagup\!\!\diagdown Si=O$, în care formatorii de rețea polimeră *B* și *P* au hibridizarea *sp*, iar Si, hibridizarea sp^2, sînt improbabile, deoarece sînt posibile hibridizări mai stabile, cu simetrie mai ridicată (de tip sp^2 și sp^3 la *B*, sp^3 la Si, sp^3 și sp^3d la P). În acest fel, de la N.C. = 2 pentru *B* și *P* și N.C. = 3 pentru Si se ajunge la numere de coordinare mai mari, care asigură o mai bună ecranare a formatorului.

Cu creşterea simetriei ansamblului de orbitali, se măreşte tăria relativă a orbitalilor, precum şi energia de legătură. Ţinînd cont că tăria relativă a orbitalilor *s*, *p* şi *d* este, respectiv, 1, $\sqrt{3}$ şi $\sqrt{5}$, tăria *t* a unui orbital hibridizat $d^{\beta}\ sp^{\alpha}$ se scrie [6]:

$$t = \frac{1 + \sqrt{\alpha}\sqrt{3} + \sqrt{\beta}\sqrt{5}}{\sqrt{1 + \alpha + \beta}} \qquad (1)$$

în care: α şi β reprezintă parametri de hibridizare. Valoarea energiei de legătură *e* este dată aproximativ de t^2.

Relaţia (1) indică tăria relativă a unui orbital hibridizat (rezultat din doi sau trei orbitali diferiţi), precum şi a orbitalilor puri, deoarece $\alpha \in [0, 10]$ şi $\beta \in [0, \infty]$.

Practic, prezintă interes $\alpha \in [0, 10]$ şi $\beta \in [0, 3]$. În figura 1 se indică variaţia relativă pentru *t* şi *e*, în funcţie de α şi β.

Trebuie reţinut faptul că aceste aserţiuni nu pot conduce la concluzii general valabile; de aceea, este de preferat ca ele să fie aplicate pentru fiecare caz concret.

3. *Interconectarea unităţilor structurale*

Interconectarea unităţilor structurale se face prin intermediul elementelor din punţi. Pentru a se crea o distincţie formală între $\mathfrak{F}$ şi $\mathfrak{L}$, se consideră că numărul de orbitali puri sau hibridizaţi cu care $\mathfrak{L}$ participă la legături chimice este cel mult egal cu acela al lui $\mathfrak{F}$, dar cel puţin 2, pentru a se putea asigura cuplarea a două unităţi structurale (meri).

Dacă se consideră simbolurile $\mathfrak{F}(x)\,\mathfrak{L}(y)$ ca semnificînd faptul că la formarea de legături chimice $\mathfrak{F}$ participă cu *x* orbitali de legătură, iar $\mathfrak{L}$ cu *y*, se relevă existenţa următoarelor clase de polimeri: $\mathfrak{F}(2)\,\mathfrak{L}(2)$, $\mathfrak{F}(3)\,\mathfrak{L}(2)$, $\mathfrak{F}(4)\,\mathfrak{L}(2)$, $\mathfrak{F}(3)\,\mathfrak{L}(3)$, $\mathfrak{F}(4)\,\mathfrak{L}(3)$ şi $\mathfrak{F}(4)\,\mathfrak{L}(4)$. Dintre acestea, primele trei reprezintă polimeri cu structură sub formă de lanţ, următoarele două au structură plană (stratificată) sau/şi tridimen-

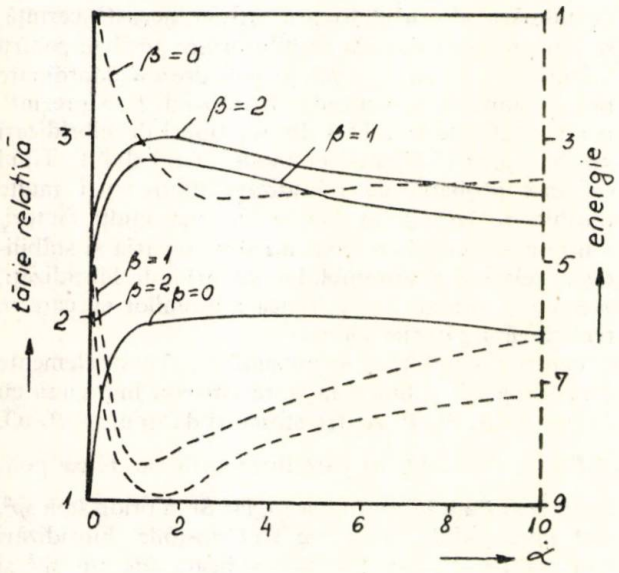


Fig. 1. Variaţia tăriei şi energiei relative a unui orbital în funcţie de valorile parametrilor de hibridizare.

Tabelul 2

TIPURI DE HIBRIDIZĂRI CORESPUNZÎND LA DIVERSE POLIEDRE DE COORDINARE

N.C.	Nr. orbitali	O.P.	O.N.	Tipuri de hibridizare posibile	Forme geometrice	Legătură π: tare	Legătură π: slabă
2	2	2	0	sp	liniară	p^2d^2	—
				dp			
				p^2	unghiulară	$d(pd)$	$d(sd)$
				ds			$p(pd)$
				d^2			$p(spd)$
	3	2	1	sp^2	unghiulară	pd^2	d^3
	4	2	2	sp^3	unghiulară	d^2	d^3
3	5	2	3	dsp^3	colineară	d^2	d^2
	3	3	0	sp^2	triunghiulară	pd^2	d^2
				dp^2			d^2
				d^2s			p^2
				d^3			p^2
				p^3	piramidă	pd^2	$sd(d)$
				d^2p			$5d(p^2d^2)$
				dsp	unghiulară	pd^2	$pd(d)$
	4	3	1	sp^2	unghiulară		
	5	3	2	dsp^3	forma „T"		
4	4	4	0	sp^3	tetraedru	d^2	d^3
				d^3s		d^2	p^3
				dp^3		—	s
				d^3p			s
				dsp^2	pătratică	d^2p	—
				d^2p^2		d^3p	—
				d^2sp		—	d
				d^4	piramidal-tetragonală	d	$sp(p)$
	5	4	1	dsp^3, d^3sp	piramidal-trigonală		
				d^2sp^2, d^4s, d^2p^3, d^4p	tetraedru deformat (bipiramidă)		
	6	4	2	d^2sp^3	plan pătrat		

sională, iar ultima are structură tridimensională. Pentru fiecare clasă de polimeri trebuie studiate mai multe variante posibile, în funcție de gradul de ocupare cu electroni al orbitalilor x și y participanți. Astfel, cei x (sau y) orbitali pot fi de un singur fel, ocupați cu același număr de electroni (0, 1 sau 2); pot fi de două tipuri (exemplu cu cîte 1 și, respectiv, 2 electroni), sau de trei feluri. Numărul total de structuri electronice posibile pentru x este C^2_{x+2}, iar pentru y este C^2_{y+2}.

Rezultă că numărul N de variante teoretice pentru fiecare clasă de polimeri $\mathcal{F}(x)\,\mathcal{Q}(y)$ este:

$$N = C^2_{x+2} \cdot C^2_{y+2}$$

Pentru mai multă claritate, referirile se vor face aici în legătură cu polimerii binari, dar concluziile se pot extinde și asupra polimerilor care sînt constituiți din mai mult de două tipuri de atomi.

Dintre variantele teoretic posibile, trebuie reținute doar acelea pentru care se înregistrează o echivalență a tuturor legăturilor $\mathcal{F} - \mathcal{Q}$, adică orbitalii de legătură se formează mereu pe baza unor orbitali atomici cu aceeași structură electronică. În plus, trebuie să existe posibilitatea dezvoltării structurii polimere.

Astfel, siliciul prezintă în SiO_2 patru orbitali $\mathcal{F}$ hibridizați, ocupați fiecare cu cîte un electron. Oxigenul dispune de doi orbitali cu cîte un electron, ceea ce permite formarea de patru legături Si—O echivalente între un atom de siliciu și patru atomi de oxigen ($\mathcal{Q}$). Cei patru atomi de oxigen rămîn cu cîte un orbital pe care este plasat cîte un electron, apți de formarea legăturilor chimice cu alți atomi de siliciu.

În mod uzual, siliciul nu formează cu clorul o structură polimeră, deși în compusul $SiCl_4$ legăturile Si—Cl sînt echivalente. După formarea lor, cei patru atomi de clor nu mai dețin decît orbitali cu cîte o pereche de electroni neparticipanți, care nu pot forma noi legături cu Si (eventual doar cu un alt element care să prezinte orbitali atomici liberi).

Tabelul 3

POSIBILITĂȚI DE FORMARE A STRUCTURILOR POLIMERE DE TIP $\mathcal{F}$ (2) $\mathcal{Q}$(2)

✦	–	–	–	–	–	22
–	✦	–	–	–	–	21
–	–	✦	–	–	–	20
–	–	–	✦	–	–	11
–	–	–	–	✦	–	10
–	–	–	–	–	✦	00
0	1	2	1	2	2	$\mathcal{Q}$(2)
0	0	0	1	1	2	$\mathcal{F}$(2)

Tabelul 4

POSIBILITĂȚI DE FORMARE A STRUCTURILOR POLIMERE DE TIP $\mathcal{F}$ (3) $\mathcal{Q}$ (2)

✦	–	–	–	–	–	–	–	–	–	22
–	x	–	–	–	–	–	x	–	x	21
x	–	x	–	x	–	x	–	–	–	20
–	–	–	–	–	–	–	✦	–	–	11
–	–	–	–	–	x	x	x	x	–	10
–	–	–	–	–	–	✦	–	–	–	00
0	1	2	2	2	2	2	1	2	1	$\mathcal{Q}$(3)
0	0	0	1	2	2	2	1	1	1	
0	0	0	0	0	1	2	1	1	0	$\mathcal{F}$(2)

Tabelul 5

POSIBILITĂȚI DE FORMARE A STRUCTURILOR POLIMERE DE TIP $\mathcal{F}$ (3) $\mathcal{Q}$ (2)

✦	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	22
–	–	✦	–	x	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	21
x	–	–	–	–	–	–	–	–	✦	–	–	–	–	x	20
–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	11
–	–	–	–	–	–	–	–	x	–	–	✦	–	x	–	10
–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	✦	00
0	1	1	1	1	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	$\mathcal{Q}$(2)
0	0	1	1	1	0	1	1	1	2	2	2	2	2	2	
0	0	0	1	1	0	0	1	1	0	1	1	2	2	2	
0	0	0	0	1	0	0	0	1	0	0	1	0	1	2	$\mathcal{F}$(4)

Pe această bază, în tabelele 3—5, se prezintă structurile electronice posibile pentru $\mathcal{F}$, $\mathcal{Q}$ și se identifică acele cazuri pentru care este posibilă apariția unor formațiuni polimere. Tabelele prezentate sînt pentru $x = 2$, 3 și 4, iar $y = 2$.

În aceste tabele $\mathcal{F}(x)$ s-a plasat pe orizontală $\mathcal{Q}(y)$ pe verticală, cu semnul x se indică un caz în care structura polimeră poate fi realizată (în funcție de structura electronică a elementelor $\mathcal{F}$ și $\mathcal{Q}$), dar legăturile $\mathcal{F} - \mathcal{Q}$ nu sînt toate echivalente (cazul polimerilor heterocatenari cu mai mult de două elemente componente), iar cu semnul ✦ se precizează situația în care pot apărea polimeri cu legăturile chimice echivalente (cazul polimerilor homocatenari și heterocatenari binari).

O notaţie de forma 111 pentru $\mathfrak{F}$ (3) reflectă faptul că atomul formator de reţea prezintă trei orbitali atomici, fiecare ocupat cu cîte un electron.

În partea a doua a articolului se utilizează modelul propus pentru diverse structuri electronice posibile pentru $\mathfrak{F}$ şi $\mathfrak{L}$, indicîndu-se clasele de polimeri care se pot forma. Rezultatele teoretice se confruntă cu datele experimentale raportate în literatura de specialitate.

II. Concluzii

Pornind de la structura electronică a atomilor $\mathfrak{F}$ şi $\mathfrak{L}$, se prezintă cazurile în care pot să apară structuri polimere. Se au în vedere formatorii de reţea care prezintă numere de coordinare 2, 3 şi 4, iar elementul din punte participă la formarea legăturilor chimice cu doi orbitali atomici.

Bibliografie

1. RAWSON, H., ,,Inorganic Glass-Forming Systems", Academic Press London, 1967, p. 31.
2. BALTĂ, P. şi BALTĂ, E., ,,Introduction on the Physical Chemistry of the Vitreous State", Ed. Academiei R.S.R., Bucureşti şi Abacus Press, Tunbridge Wells, Kent, Anglia, 1976, p. 127 şi 140.
3. HAIDUC, I., Introducere în chimia ciclurilor anorganice, Ed. Academiei R.P.R., 1960, p. 269.
4. HAIDUC, I., ,,The Chemistry of Inorganic Ring Systems", Wiley Interscience, London, 1971.
5. RADU, D., Rev. Chim. (Bucureşti), **33**, nr. 8, 1982, p. 726.
6. PAULING, L., ,,The Nature of Chemical Bond", Ithaca, New York, Cornell Univ. Press, 1967, p. 97.

Intrat în redacţie: 24.II.1984

recenzii

J. INCZÉDY: Folyamatos és automatikus analizis. **Analiză continuă şi automatizată.** Ed. Müszaki Könyvkiado, Budapesta, 1984, 403 pag.

Ritmul rapid al proceselor de producţie din ultimele decenii, datorat automatizării şi robotizării, a necesitat analize rapide, efectuarea unui număr mare de analize în scurt timp, cu mare precizie. Cerinţa de a corela ritmul controlului analitic cu cel al producţiei a dus la elaborarea metodelor de analiză continuă, automatizată şi, în ultimul timp, chiar robotizată. Aceste metode implică utilizarea de sisteme de măsurători electrice, automatizate, precum şi metode adecvate de prelucrare şi de transmitere a informaţiei. Cartea recenzată tratează o serie de aspecte legate de aceste probleme, mai ales acelea la care progresul a fost semnificativ în ultimele decenii, respectiv, a căror actualitate a devenit accentuată în zilele noastre. O scurtă prezentare a cuprinsului este edificativă în privinţa problemelor abordate: Capitolul 1. Analize şi măsurători automatizate. Principii generale; Capitolul al 2-lea. Prelucrarea statistică a rezultatelor măsurătorilor. Erori, propagarea erorilor, compararea rezultatelor, analiza variaţională, analiza factorială, analiza prin regresie, analiza corelaţională. Erorile care afectează luarea probei. Capitolul al 3-lea. Analiza matematică a proceselor. Analiza funcţiei semnal-timp în raport cu frecvenţa şi cu timpul. Transformarea Fourier. Prelevarea probei din semnal continuu; Capitolul al 4-lea. Componentele principale ale instrumentelor de măsură. Bazele teoriei circuitelor electrice. Aparate de măsurare cu circuite simple. Componente semiconductoare. Electronică analogică şi digitală; Capitolul al 5-lea. Calitatea semnalului analitic. Raportul semnal: zgomot. Surse şi tipuri de zgomot. Îmbunătăţirea calităţii semnalului analog, respectiv digital. Transformările pe care le suferă forma semnalului în cursul funcţionării sistemelor analitice. Capitolul al 6-lea. Senzori şi analizatori. Măsurarea mărimilor fizice intensive. Măsurarea mărimilor fizice intensive legate de reacţii chimice. Analizatoare chimice bazate pe principiul compensării chimice. Analizatoare bidimensionale pentru determinarea mai multor componenţi; Capitolul al 7-lea. Etalonarea, transformarea semnalului electric în date de măsurători analitice. Construirea curbei de etalonare. Frecvenţa controlului curbei de etalonare. Standarde; Capitolul al 8-lea. Analiză şi informaţie. Forma matematică a cantităţii de informaţie. Cantitatea de informaţie a semnalelor electrice. Capacitatea de informare a instrumentelor şi a procedeelor analitice. Valoarea informaţională a măsurătorilor analitice; Capitolul al 9-lea. Alegerea metodei analitice pentru reglarea proceselor; Capitolul al 10-lea. Utilizarea maşinilor de calcul în chimia analitică. Computere, limbaje de programare. Cuplarea instrumentelor de măsurare analitice cu maşini de calcul. Sisteme de instrumente cu maşini de calcul. Alte aplicaţii ale maşinilor de calcul în chimia analitică. Metoda de recunoaştere a formei, metode de aplicare.

Lucrarea, în multe privinţe, este unică în literatura analitică. Problemele sînt expuse principial, la un înalt nivel teoretic, utilizînd o aparatură matematică corespunzătoare. Se discută funcţionarea unui mare număr de sisteme cu utilizări largi în practica analitică şi de reglare a proceselor prin semnale analitice. Numărul mare de probleme de calcul rezolvate ajută înţelegerea şi modul de aplicare a aspectelor teoretice.

Lucrarea este o sursă de informare foarte valoroasă pentru specialiştii preocupaţi de problemele automatizării analizelor, de teoria şi practica actuală a măsurătorilor şi de utilizarea acestora în procese de reglare, fiind de un real folos şi inginerilor care se ocupă cu proiectarea instrumentelor moderne de analiză.

L. KÉKEDY

ECATERINA JURCONI
GHEORGHE SPÎNU

Efecte de solvent asupra descompunerii $[Mn(C_2O_4)_3]K_3 \cdot 3H_2O$ în amestecuri de apă—solvent aprotic

C.Z. 66.062:547.461.2

Lucrarea prezintă descompunerea $[Mn(C_2O_4)_3]K_3 \cdot 3H_2O$ *în amestecuri de apă-dimetilformamidă și apă-dimetilsulfoxid. Se prezintă date care pun în evidență efecte de solvent asupra constantei de viteză și parametrilor cinetici ai reacției studiate. Rezultatele confirmă legătura între proprietățile fizice ale solventului și comportarea cinetică a sistemului.*

The work deals with the decomposition of $[Mn(C_2O_4)_3]K_3 \cdot 3H_2O$ *in water-dimethylformamide and water-dimethylsulphoxide mixtures. Data showing the solvent effects on the rate constant and the kinetic parameters of the reaction studied are presented. The results confirm the connection between the physical properties of the solvent and the kinetic behaviour of the system.*

В работе изучается разложение $[Mn(C_2O_4)_3]K_3 \cdot 3H_2O$ *в смесях вода-диметилформамид и вода-диметилсульфоксид. Представлены данные, которые выявляют влияние растворителя на константу скорости и кинетические параметры изучаемой реакции. Результаты подтверждают связь между физическими свойствами растворителя и кинетическим поведением системы.*

Cercetările anterioare privind descompunerea termică a complexului $[Mn(C_2O_4)_2(H_2O)_2]K \cdot 3H_2O$ în amestecuri de solvenți apă — dimetilformamidă [1] și apă—dimetilsulfoxid [2] au arătat influența mediului de reacție asupra vitezei și mecanismului procesului studiat. Efectele cinetice obținute sînt legate de structura lichidului care constituie mediul dizolvant de reacție [3]. Între moleculele solventului se exercită interacțiuni de diferite tării, în funcție de structura lui, care conduc la o anumită ordonare a moleculelor. Apa este un solvent protic, fiecare moleculă formînd cu moleculele vecine punți de hidrogen, cu geometrie tetraedrică, care conduc la asociate tridimensionale [4, 5]. Dimetilformamida (DMF) și dimetilsulfoxidul (DMSO) sînt solvenți aprotici, moleculele lor, puternic polarizabile, interacționează între ele prin forțe de dispersie puternice sau dipol—dipol care ordonează structura lichidului. Amestecurile de solvent protic—solvent aprotic (H_2O—DMF și H_2O—DMSO) se caracterizează prin formarea agregatelor moleculare cu structuri preferențiale pentru o anumită compoziție [6, 7]. Corespunzător acestei compoziții critice (aproximativ 60 procente de volum solvent aprotic) a amestecului de solvenți, parametrii cinetici ai reacției de descompunere a complexului diaquodioxalic de Mn(III) trec prin valori extreme. Aplicînd teoria stării de tranziție la cinetica reacțiilor în soluție, s-au explicat efectele obținute pe baza diferenței de solvatare între reactanți și complexul activat.

Ing. ECATERINA JURCONI și dr. chim. GHEORGHE SPÎNU, Institutul Politehnic—București. Facultatea de Utilaje și Ingineria Proceselor Chimice.

Din aceeași clasă a compușilor octaedrici ai Mn(III) face parte și complexul $[Mn(C_2O_4)_3]K_3 \cdot 3H_2O$. Descompunerea sa a fost studiată în mediu apos [8]. În această lucrare, se studiază efectul amestecurilor de solvenți apă—dimetilformamidă și apă—dimetilsulfoxid asupra reacției de descompunere termică a $[Mn(C_2O_4)_3]K_3 \cdot 3H_2O$.

Partea experimentală

Studiile cinetice efectuate asupra complexului trioxalic de Mn(III) sînt similare, ca tehnică experimentală, cu cele efectuate asupra complexului corespunzător dioxalic. Detalii cu privire la prepararea complexului și a amestecurilor de solvenți, precum și referitoare la tehnica spectrofotometrică folosită sînt date în lucrările precedente [1, 2, 8].

Rezultate și discuții

Descompunerea $[Mn(C_2O_4)_3]K_3 \cdot 3H_2O$ a fost urmărită la trei temperaturi diferite, folosind în fiecare caz șase amestecuri de solvenți H_2O—DMF și H_2O—DMSO. Prelucrînd curbele absorbanță—timp înregistrate la spectrofotometru după o ecuație cinetică de ordinul I, se obțin datele prezentate în tabelele 1 și 2.

Examinînd aceste date, se observă că scade constanta de viteză pe măsura scăderii apei din amestecurile de solvenți folosite. Admițînd un mecanism de aquatizare [8], conform schemei:

$$[Mn(C_2O_4)_3]^{3-} + H_2O \underset{k_{-1}}{\overset{k_1}{\rightleftharpoons}} [Mn(C_2O_4)_2OC_2O_3H_2O]^{3-} \quad \text{(1)}$$

rapid

Tabelul 1

CONSTANTELE DE VITEZĂ A DESCOMPUNERII $[Mn(C_2O_4)_3]K_3 \cdot 3H_2O$ ÎN AMESTECURI H_2O—DMF, LA DIFERITE TEMPERATURI DE LUCRU

DMF, %	$k_{exp} \cdot 10^4 \cdot s^{-1}$		
	$T = 25°C$	$T = 30°C$	$T = 35°C$
20	5,9	10,4	16,8
30	4,2	6,9	12,9
40	2,6	4,7	8,0
50	1,4	2,8	5,0
60	0,69	1,4	2,7
70	0,18	0,68	0,51

Tabelul 2

CONSTANTELE DE VITEZĂ A DESCOMPUNERII $[Mn(C_2O_4)_3]K_3 \cdot 3H_2O$ ÎN AMESTECURI H_2O—DMSO, LA DIFERITE TEMPERATURI DE LUCRU

DMSO, %	$k_{exp} \cdot 10^4 \cdot s^{-1}$		
	$T = 25°C$	$T = 35°C$	$T = 45°C$
20	5,6	24,1	61,3
30	3,9	15,7	36,8
40	3,8	9,5	29,8
50	1,4	5,1	18,6
60	0,5	2,8	7,6
70	0,19	0,8	2,6

$$[Mn(C_2O_4)_2OC_2O_3H_2O]^{3-} + H_2O \xrightarrow{k_2} MnC_2O_4 + C_2O_4^{\cdot -} + \\ + C_2O_4^{2-} + 2H_2O \text{ lent} \quad (2)$$

$$[Mn(C_2O_4)_3]^{3-} + C_2O_4^{\cdot -} \xrightarrow{k_3} MnC_2O_4 + 2C_2O_4^{2-} + 2CO_2 \text{ lent} \quad (3)$$

constanta de viteză experimentală este:

$$k_{exp} = K_1 k_2 C_{H_2O}^2 C_T \quad (4)$$

Relația (4) indică o dependență de ordinul I în raport cu concentrația (C_T) a complexului de Mn(III), verificată experimental, și de ordinul al II-lea în raport cu concentrația apei. Reprezentînd grafic funcția $k = f(C_{H_2O}^2)$, se obține o dreaptă (fig. 1).

Parametrii cinetici ai reacției studiate în cele două seturi de amestecuri de solvenți sînt prezentați în tabelele 3 și 4.

Se observă că energia de activare, factorul de frecvență, entalpia de activare și entropia de activare trec printr-un maxim de aproximativ 60% solvent aprotic. Comportarea aceasta este similară cu cea a complexului diaquodioxalic studiat anterior [1, 2]. Așadar, în ambele cazuri, cinetica descompunerii complecșilor

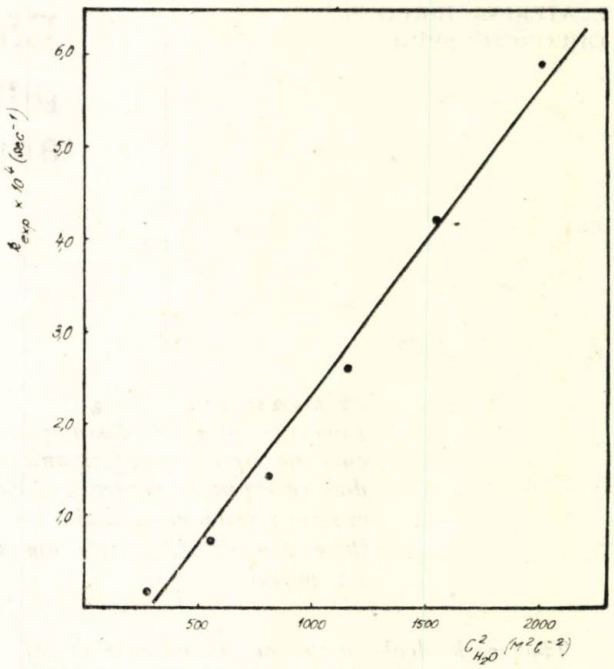


Fig. 1. Variația constantei de viteză a descompunerii $[Mn(C_2O_4)_3]K_3 \cdot 3H_2O$, în amestecuri H_2O—DMF, la $t = 25°C$

Tabelul 3

PARAMETRII CINETICI AI REACȚIEI DE DESCOMPUNERE A $[Mn(C_2O_4)_3]K_3 \cdot 3H_2O$, ÎN AMESTECURI H_2O—DMF

DMF, %	E_{Arrh}, kcal·mol^{-1}	log A, A, s^{-1}	$\Delta H^{\ddagger}$, kcal·mol^{-1}	$\Delta S^{\ddagger}$, cal·grad^{-1}mol^{-1}	$\Delta G^{\ddagger}$, kcal·mol^{-1}
20	18,4	9,37	17,18	−15,56	22,5
30	19,2	10,35	18,7	−11,10	22,0
40	20,5	11,49	19,9	−5,87	21,7
50	22,6	13,24	22,0	2,12	21,4
60	25,2	15,25	24,6	11,29	21,2
70	23,5	14,24	22,9	6,68	20,9

Tabelul 4

PARAMETRII CINETICI AI REACȚIEI DE DESCOMPUNERE A $[Mn(C_2O_4)_3]K_3 \cdot 3H_2O$, ÎN AMESTECURI H_2O—DMSO

DMSO, %	E_{Arrh}, kcal·mol^{-1}	log A, A, s^{-1}	$\Delta H^{\ddagger}$, kcal·mol^{-1}	$\Delta S^{\ddagger}$, cal·grad^{-1}mol^{-1}	$\Delta G^{\ddagger}$, kcal·mol^{-1}
20	21,5	12,62	20,9	−0,73	21,117
30	22,4	13,02	21,8	1,10	21,502
40	23,5	13,66	22,9	4,02	21,708
50	25,2	14,64	24,8	8,50	22,267
60	26,1	14,95	25,5	9,92	22,543
70	22,6	12,75	22,0	−0,14	22,042

oxalici de Mn (III) este dependentă de proprietăţile fizice ale solventului. Punctul de maxim al parametrilor cinetici se atinge pentru o anumită compoziţie a amestecului de solvenţi, care prezintă structuri privilegiate.

Una din cauzele unei astfel de dependenţe a parametrilor cinetici de compoziţia solventului o constituie diferenţa dintre gradul de solvatare a reactanţilor şi a complexului activat. Prin solvatare, mediul perturbă sistemul electronic şi vibraţional al particulelor dizolvate, producînd schimbarea suprafeţei de potenţial şi a coordonatei de reacţie, ceea ce determină o variaţie a valorii entalpiei şi entropiei de activare.

Teoria vitezelor absolute de reacţie prevede stabilirea unui echilibru statistic între particulele reactante şi mediul de reacţie. Complexul activat fiind o etapă avansată în evoluţia reactanţilor, rezultă că şi între el şi mediu trebuie să se stabilească un astfel de echilibru. Pătura de solvatare trebuie să capete o anumită formă, compoziţie şi dimensiuni specifice complexului activat. Este probabil ca în cazul amestecurilor de solvenţi care prezintă proprietatea de a forma structuri preferenţiale care solvatează foarte bine reactanţii, reorganizarea păturii de solvatare să se desfăşoare mai lent, ceea ce determină creşterea energiei de activare în seria amestecurilor de solvenţi cercetată.

Variaţia energiei de activare atrage după sine variaţia în acelaşi sens a entalpiei şi entropiei de activare. Valoarea de maxim a parametrilor cinetici, atinsă pentru o compoziţie critică a solventului, este o dovadă a solvatării crescute a reactanţilor în raport cu starea de tranziţie.

În concluzie, studiul cineticii şi mecanismului reacţiei de descompunere a complexului trioxalic de Mn(III) în amestecuri de apă—solvent aprotic a evidenţiat efecte de solvent, concretizate în coincidenţa dintre maximul parametrilor cinetici ai reacţiei şi valorile de extrem ale unor proprietăţi fizice ale solventului.

Bibliografie

1. ONCESCU, T. şi JURCONI, E., Rev. Roumaine Chim., **21**, 1976, p. 805.
2. ONCESCU, T. şi JURCONI, E., Rev. Roumaine Chim., **21**, 1976, p. 985.
3. MURGULESCU, I. G., ONCESCU, T. şi SEGAL, E., Introducere în chimia fizică, Ed. Academiei R. S. R., 1981, vol. al II-lea, 2, p. 339.
4. LUCK, W., Forschr. chem. Forschr., nr. 4, 1964, p. 653.
5. WICKE, E., Angew. Chem., nr. 78, 1966, p. 1.
6. ONCESCU, T. şi JURCONI, E., Rev. Roumaine Chim, 16, 1971, p. 1 033.
7. WOLFORD, R. K., J. Phys. Chem., nr. 68, 1964, p. 3 392.
8. ONCESCU, T. şi JURCONI, E., Rev. Roumaine Chim., **22**, 1977, p. 1 471.

Intrat în redacţie: 14.V.1984

recenzii

* * * Gas Enzymology. **Enzimologie gazoasă.** Lucrările Simpozionului de enzimologie gazoasă de la Universitatea Odense, Danemarca, 28—29 mai 1984. Editori: H. Degn, R. P. Cox, H. Toftlund. D. Reidel Publishing Company, Dordrecht, Holland, 1985, 250 pag

„Fiind mică, avînd o structură simplă şi reactivitate redusă, molecula unui gaz nu pare a se preta acţiunii enzimatice. Cu toate acestea, în decursul vremii, organismele mici şi-au perfecţionat o serie de enzime care interacţionează specific cu molecule de gaz, cum ar fi oxigenul, dioxidul de carbon, azotul, hidrogenul etc. Multe din aceste enzime joacă roluri hotărîtoare în ciclurile biochimice. La nivel celular, ele au tendinţa de a fi strîns legate de mecanismele de conservare a energiei. Aceste enzime formează obiectul enzimologiei gazoase".

Cu această definiţie îşi încep prefaţa editorii volumului care cuprinde lucrările primului Simpozion internaţional de enzimologie gazoasă.

Această ramură, relativ nouă, a enzimologiei cunoaşte, în prezent, o dezvoltare rapidă, odată cu perfecţionarea metodelor de identificare şi dozare a gazelor, cu creşterea interesului faţă de reacţiile ce implică gaze libere sau dizolvate. Gazele studiate sînt O_2, CO, CO_2, CH_4, N_2 şi H_2, gaze ce sînt implicate în procesele biochimice ale respiraţiei, fotosintezei, oxidării metanului, metanogenezei, fixării azotului etc.

Aproximativ jumătate din lucrările reunite în volum descriu posibilităţile unei noi tehnici de lucru: spectrometria de masă cu admisie prin membrană („membrane-inlet mass spectrometry"). Această tehnică permite, pentru prima dată, dozarea directă şi continuă a gazelor libere sau dizolvate, atît în soluţii enzimatice, cît şi în suspensii celulare.

Volumul cuprinde următoarele lucrări:

— S. Bohatka: „Analiza gazelor dizolvate şi în stare liberă cu ajutorul spectrometrului de masă cu analizator tip quadrupol".

— Y. M. Berlier şi col.: „Urmărirea directă a metabolismului şi a schimbului izotopic în cercetările enzimologice şi microbiologice, cu ajutorul spectrometrului de masă".

— D. Lloyd „Urmărirea simultană a concentraţiei oxigenului dizolvat şi a stării redox; utilizarea metodelor de polarografie, bioluminiscenţă, spectrometrie de masă, combinate cu metode spectrofotometrice".

— D. H. Hill: Alcooloxidaza din *Candida boidinii*; măsurători combinate de spectrofotometrie şi de dozare a concentraţiei de oxigen în timpul inactivării etanolului".

— O. Farver: Mecanismul de activare şi reducere a oxigenului molecular de către lactaza extrasă din *Rhus vemicifero*, o cupruoxidază albastră".

— B. Reinhammer: „Reducerea oxigenului molecular de către oxidazele albastre: etapele transferului de electroni şi de protonare".

— R. Rodmer şi col.: „Studii privind fotosinteza, folosind tehnicile spectrofotometriei de masă".

— A. J. Keys şi col.: „Interacţiunile dioxidului de carbon şi oxigenului în carboxilarea 1,5-difosfo-D-ribulozei".

— S. Lindskog: „Mecanismul catalitic al anhidrazei carbonice".

— D. N. Silverman şi col.: „Mecanismul catalitic al anhidrazei carbonice studiat prin schimbul de ^{18}O".

— O. Meyer şi col.: „ Enzime oxidative. pentru monoxidul de carbon."

— H. Dalton şi col: „Studiul mecanismelor de acţiune a metanmonooxigenazei".

— L. Joergensen „Mecanismul de reacţie a metanmonooxigenazei, studiat prin spectrometrie de masă cu admisie prin membrană, în celulele bacteriilor metanotrofe".

— K. Hillman şi col.: „Înregistrarea continuă a gazelor de fermentaţie într-un sistem de rumen artificial (rusitec) prin utilizarea unui senzor cu admisie prin membrană racordat la un spectrometru de masă portabil cu analizator quadrupolar".

— B. B. Jensen: „Studierea cu ajutorul spectrometriei de masă a raportului izotopic în formarea HD de către nitrogenază".

— G. J. Leigh şi col: „Legarea şi activarea azotului molecular în nitrogenază".

Volumul de lucrări prezentat reuşeşte să cuprindă un ansamblu de rezultate deosebit de relevante sub aspect fundamental şi aplicativ.

Cartea este de un real folos specialiştilor în biochimie, microbiologie şi biotehnologie.

S. NICULESCU

TEODOR PALADE

Utilizarea calculatorului electronic în analiza structurală

I. Studiul structurii oxalatului de plumb pe baza unui program de indexare

C.Z.: 681.3:541.6:547.461.2

Se dă o nouă interpretare structurii cristaline a PbC_2O_4, bazată pe utilizarea unei metode moderne de investigație. Prin utilizarea calculatorului electronic, a fost posibilă obținerea parametrilor de rețea de înaltă precizie, iar valorile mici ale indicilor Miller găsiți confirmă calitatea unei indexări foarte bune.

A new interpretation of crystal structure of the PbC_2O_4 is described based on a modern way of investigation. Results of indexing on electronic computer are of high precision and small values of the Miller indices confirm the quality of indexing.

В работе приведена новая интерпретация кристаллчической структуры PbC_2O_4, основанная на применении современного метода исследования. Путем использования электронной вычислительной машины оказалось возможным получение параметров цепи с высокой степенью точности, а найденные малые значения показателей Миллера подтверждают качество очень хорошего индексирования.

La studiul structurii cristaline prin difracție de raze X, metoda cea mai accesibilă este bazată pe utilizarea preparatelor policristaline, aflate în stare compactă sau pulverulentă. Spectrul de difracție înregistrat sub formă de curbă $I - \theta$ oferă, în cele mai multe cazuri, posibilitatea elucidării complete a structurii reticulare. Volumul calculelor aferente este relativ mic la sistemele cristalografice de simetrie superioară (cubic, hexagonal, tetragonal) și poate fi realizat în timp util prin metode analitice convenționale. În cazul sistemelor de simetrie inferioară, volumul calculelor crește rapid, rezolvarea completă și sigură a problemei devenind deseori imposibilă fără utilizarea calculatorului electronic.

Într-o lucrare anterioară [1] s-a descris un program original, scris în limbajul FORTRAN IV, destinat interpretării complete a geometriei reticulare pe baza spectrului de pulbere. Programul elaborat are la bază metoda de indexare a lui ITO și presupune o înaltă precizie de înregistrare a unghiurilor de difracție, alături de evidențierea tuturor liniilor de intensitate mică și foarte mică (I/I_0). Verificînd programul de calcul pe structuri cunoscute, s-a remarcat de la bun început faptul că unele date cristalografice (indici Miller, constante de reticulare, motive cristaline) publicate în anii anteriori apariției calculatorului electronic comportă modificări de amploare mai mică sau mai mare. Erorile și abaterile semnalate sînt ușor de explicat, atît prin precizia scăzută a metodelor „clasice" de înregistrare și citire a imaginilor de difracție pe film fotografic, cît și prin limitarea posibilităților de interpretare, ca finețe și număr de variante.

Prin urmare, o serie de structuri cristaline prezentate în literatura de specialitate cu ani în urmă trebuie reconsiderate astăzi, pe baza mijloacelor actuale de investigație difractometrică și de interpretare matematică riguroasă.

Mod de lucru. Rezultate obținute

Oxalatul de plumb (PbC_2O_4) cristalizează în sistemul triclinic sub forma unor cristale aciculare. În literatură, structura reticulară este descrisă în lucrarea [2]. Autorul a folosit o cameră Guinier cu înregistrare fotografică a interferențelor, diametrul camerei fiind de 114,6 mm ($D = 360$ mm). Prin urmare, la citirea imaginilor de difracție s-a dispus de o precizie de 1 grd/mm. Pe baza valorilor înregistrate, autorul a reușit să elaboreze un model de structură care să se apropie în mod satisfăcător de datele experimentale. Indexarea liniilor spectrului de difracție a condus la parametrii fundamentali $a = 6{,}091$ Å; $b = 6{,}878$ Å; $c = 5{,}557$ Å; $\alpha = 91{,}8^0$; $\beta = 122{,}08^0$ $\gamma = 106{,}67^0$.

Întrucît indicii Miller prezentați în [2] sînt relativi mari, autorii acestei lucrări au reluat analiza structurală a acestui compus în scopul verificării datelor și a interpretării de mare finețe. Oxalatul de plumb, fiind insolubil în apă, s-a preparat prin precipitare la cald, în urma amestecării unor soluții de azotat de plumb și de oxalat de amoniu în proporție stereo-

Fiz. TEODOR PALADE, Institutul Politehnic „Traian Vuia" – Timișoara Facultatea de Electrotehnică.

Tabelul 1

DATELE DIFRACTOMETRICE ÎNREGISTRATE PENTRU PbC_2O_4

Nr. liniei	θ^0	Q	Nr. liniei	θ^0	Q
1	6,78	0,0235	21	17,99	0,16089
2	8,77	0,03921	22	18,19	0,16430
3	9,29	0,04395	23	18,64	0,17231
4	9,35	0,0445	24	18,84	0,17590
5	9,76	0,04851	25	18,97	0,17833
6	10,34	0,05433	26	19,28	0,18388
7	10,59	0,05696	27	19,48	0,18756
8	11,82	0,07073	28	19,82	0,19389
9	13,13	0,08701	29	20,51	0,20698
10	13,37	0,09018	30	20,76	0,21177
11	13,53	0,09238	31	20,94	0,21153
12	13,75	0,09525	32	20,14	0,21438
13	14,82	0,11037	33	21,53	0,22178
14	14,99	0,11283	34	21,58	0,22821
15	15,53	0,11784	35	22,02	0,23702
16	16,24	0,13184	36	22,14	0,23987
17	17,09	0,14567	37	22,40	0,24483
18	17,377	0,15034	38	22,52	0,24727
19	17,58	0,15378	39	22,66	0,25025
20	17,76	0,15697	40	22,88	0,25481

chimică. Precipitatul s-a uscat după filtrare la temperatura camerei şi s-a transformat în pulbere prin mojarare fină. Spectrul de difracţie s-a înregistrat pe un difractometru tip DRON 2,0, folosind radiaţia CuKα, la 40 kV şi 20 mA. S-a utilizat goniometrul GUR-5, prevăzut cu contor cu scintilaţie, lucrînd în regim continuu, cu viteza unghiulară de 0,5°/min şi viteza hîrtiei 600 mm/h. Picurile de intensitate scăzută şi foarte scăzută au fost puse în evidenţă prin înregistrare în regim discret, folosind paşi de 0,05° şi timp de expunere de 10 s, pe o imprimantă tip UVI-3. În tabelul 1 se prezintă valorile numerice ale unghiurilor de difracţie şi valorile $Q = 1/d^2$.

Valorile Q au fost introduse în calculatorul Felix-521, folosind programul descris în [1]. Acest program are la bază o eroare maximă de $7 \cdot 10^{-4}$ [3], pentru valorile lui Q, precizie corelată cu exactitatea înregistrărilor primare [3]. În urma rulării programului s-au obţinut indicii Miller ai tuturor liniilor spectrale şi parametrii reţelei inverse. Rezultatele finale oferite de calculator sînt prezentate în tabelul 2. S-au extras din listing acele indexări pentru care eroarea este minimă.

Parametrii reţelei inverse: $a^* = 0{,}1533742$Å, $b^* = 0{,}1980198$ Å, $c^* = 0{,}209643$ Å, $\alpha^* = 65°19'$; $\beta^* = 69°12'$; $\gamma^* = 89°29'$

Parametrii reţelei directe: $a = 6{,}9760$ Å, $b = 5{,}5587$ Å, $c = 5{,}5683$ Å, $\alpha = 116°23'$, $\beta = 110°34'$, $\gamma = 80°34'$.

Concluzii

Comparînd rezultatele indexării de înaltă precizie, obţinute pe calculator, cu datele din literatură [1], se pot remarca valorile mici ale indicilor Miller, fapt ce atestă calitatea indexării. Totodată, se observă faptul că parametrii reticulari determinaţi, deşi sînt de acelaşi ordin de mărime cu cele din literatură, diferă sensibil de aceştia.

Astfel, structura oxalatului de plumb a fost elucidată într-un mod mai riguros şi mai exact, la nivelul mijloacelor moderne de investigaţie.

Tabelul 2

REZULTATUL INDEXĂRII PE CALCULATOR A DIFRACTOGRAMEI OXALATULUI DE PLUMB.

Nr. liniei	Q_{exp}	Q_{calc}	hkl	Eroarea $\times 10^{-4}$
1	0,02352	0,023524	100	0
2	0,03921	0,039212	010	0
3	0,04395	0,043950	001	0
4	0,04451	0,044638	101	1
5	0,04852	0,048497	011	0,2
6	0,05485	0,054792	110	0,5
7	0,05696	0,057128	111	1,7
8	0,07073	0,070679	110	0,5
9	0,08702	0,086913	111	1
10	0,09018	0,090310	101	1,3
11	0,09239	0,092373	201	9,2
12	0,09409	0,094095	200	0
13	0,11037	0,110572	111	0
14	0,11283	0,112807	211	0,3
15	0,11785	0,117419	210	4,3
16	0,13147	0,131467	021	0
17	0,14568	0,145683	012	0
18	0,15035	0,115036	211	0
19	0,15379	0,153654	102	0
20	0,15697	0,156847	020	1,2
21	0,16220	0,161939	121	2,6
22	0,16431	0,164483	120/212	1,7
23	0,17232	0,17237	211	0
24	0,17595	0,175802	002	1,5
25	0,17818	0,178553	202	3,7
26	0,18388	0,183717	201	1,7
27	0,18757	0,187727	122	1,6
28	0,19389	0,193988	022	0,9
29	0,20699	0,206934	112	0,5
30	0,21178	0,211713	300	0,7
31	0,21533	0,215533	311	2
32	0,21938	0,219167	220	2
33	0,22719	0,227093	310	1
34	0,22828	0,228514	222	2,4
35	0,23703	0,237302	311	1,7
36	0,23959	0,239458	221	1,3
37	0,24483	0,244997	102	1,7
38	0,24727	0,247295	122	0,2
39	0,25025	0,250499	302	0,2
40	0,25482	0,254929	121	1

Bibliografie

1. PALADE, T., şi MARUSCA, I. Die auswertung von Rx-Pulverdiagramman durch die Methode von ITO mit Hifle des Computer. Seminar de matematică şi fizică, Inst. Politehnic – Timişoara, 1983, p. 115.
2. DE WOLF, Tehnik Phys. Diemst. Holland., 2, 1942.
3. WOLTEN, C., IUCr. World List of Cryst. Computer Programs, International Union of Cryst., Commision on Cryst. Computing, 1962.

Intrat în redacţie: 24.V.1984

OCTAVIAN FLOAREA
CEZAR FLUIERAȘU
MIHAELA MIHAI

Model matematic bidimensional pentru transferul de masă în regim staționar de la o picătură sferică la un lichid în curgere vîscoasă. I

C.Z.: 66.012.2

Se soluționează modelul matematic al transferului de masă de la o picătură la un lichid în curgere vîscoasă. Funcția de curent Hadamard-Rybczynschi se folosește pentru descrierea cîmpului de viteză în jurul picăturii. Ecuația de transfer de masă se integrează printr-o metodă implicită cu diferențe finite. În urma integrării, rezultă cîmpul de concentrație și valoarea criteriului Sherwood care dau informații asupra posibilităților de intensificare a transferului de masă.

The mathematical model of mass transfer from a droplet to a continuous phase in the creeping flow regime was solved. The Hadamard-Rybczynschi stream functions were used in the calculations in order to approximate the velocity profile outside the droplet. The mass transfer equation was numerically solved by an implicit finite difference method for calculating the continuous phase concentration field and Sherwood number.

Дается решение математической модели переноса массы, от капли к жидкости при вязком течении. Для описания поля скорости вокруг капли используется функция тока Гадамард-Рыбчинского. Уравнение переноса массы интегрируется при помощи обычного метода с конечными разностями. Вследствие интегрирования получают поле концентрации и значение критерия Шервуда, которые дают информацию о возможностях интенсификации переноса массы.

Transferul de masă în medii disperse este amplu studiat pentru importanța sa fundamentală în multe operații unitare ale ingineriei chimice: extracție, absorbție, rectificare, uscare prin pulverizare, răcire. Numai în perioada anilor 1968—1970 s-au publicat peste 500 de lucrări [1] referitoare la hidrodinamica, transferul de masă și termic în sisteme disperse.

Complexitatea teoretică a fenomenului propus studiului a orientat cercetarea spre determinări experimentale ale căror corelări au furnizat datele necesare formulării modelelor teoretice care descriu transferul de masă în regim staționar de la o picătură la un lichid în curgere și, în special, simplificărilor pe care acestea le pot suporta.

Modelul matematic este format din sistemul de ecuații cu derivate parțiale care descriu cîmpul de viteze și concentrație din jurul picăturii. Abordarea și soluționarea lui impune emiterea următoarelor ipoteze simplificatoare:

a) cîmpul de viteze din jurul picăturii este independent de cîmpul de concentrație, deoarece procesul de transfer de masă decurge, în condițiile studiate, cu fluxuri mici;

b) forma sferică impune simetrie după coordonata φ și deci cîmpul de proprietate depinde numai de direcția radială și azimutală;

c) se neglijează convecția naturală;

d) se tratează cazul picăturii formate dintr-un lichid unar pentru care rezistența la transferul de masă este înglobată în exteriorul picăturii, adică în faza continuă. În acest caz, ecuațiile se scriu pentru o singură fază, iar limitele de integrare la interfață cuprind dependența modelului și de proprietățile fizice ale celeilalte faze; transferul de masă se face într-un singur sens — de la picătură la faza continuă.

Ecuațiile se scriu pentru regim izoterm.

Cadrul ipotezelor simplificatoare enumerate reduce modelul matematic scris pentru regimul staționar, în coordonate sferice, la următoarea formă:

1. *Ecuația de transfer de masă*:

$$v_r \frac{\partial c}{\partial r} + \frac{v_\theta}{r} \frac{\partial c}{\partial \theta} = \frac{D}{r^2} \left[\frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 \frac{\partial c}{\partial r} \right) + \frac{1}{\sin \theta} \frac{\partial}{\partial \theta} \left(\sin \theta \frac{\partial c}{\partial \theta} \right) \right] \quad (1)$$

Limitele de integrare sînt:

$$\begin{array}{lll} \text{la } r = R & c = c_i & \text{a} \\ \text{la } r \to \infty & c \to 0 & \text{b} \end{array} \quad (2)$$

Dr. ing. OCTAVIAN FLOAREA și dr. ing. MIHAELA MIHAI, Institutul Politehnic — București. Facultatea de Utilaje și Ingineria Proceselor Chimice. Dr. ing. CEZAR FLUIERAȘU, Institutul Politehnic-București. Facultatea de Electrotehnică

2. *Ecuațiile curgerii*

— pentru coordonata r:

$$v_r \frac{\partial v_r}{\partial r} + \frac{v_\theta}{r} \frac{\partial v_r}{\partial \theta} - \frac{v_\varphi^2 + \sqrt{v_\varphi^2}}{r} = -\frac{1}{\rho} \frac{\partial p}{\partial r} - \frac{1}{\rho} \left[\frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} (r^2 \tau_{rr}) + \frac{1}{r \sin \theta} \frac{\partial}{\partial \theta} (\tau_{r\theta} \sin \theta) - \frac{\tau_{\theta\theta} + \sqrt{\tau_{\varphi\varphi}}}{r} \right] + g_r \quad (3a)$$

— pentru coordonata θ:

$$v_r \frac{\partial v_\theta}{\partial r} + \frac{v_\theta}{r} \frac{\partial v_\theta}{\partial \theta} + \frac{v_r v_\theta}{r} - \frac{v_\varphi^2 \cot \theta}{r} = -\frac{1}{\rho r} \frac{\partial p}{\partial \theta} - \frac{1}{\rho} \left[\frac{1}{r^2} (r^2 \tau_{r\theta}) + \frac{1}{r \sin \theta} \frac{\partial}{\partial \theta} (\tau_{\theta\theta} \sin \theta) + \frac{\tau_{r\theta}}{r} - \frac{\cot \theta}{r} \sqrt{\tau_{\varphi\varphi}} \right] + g_\theta \quad (3b)$$

— ecuația de continuitate:

$$\frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} (r^2 v_r) + \frac{1}{r \sin \theta} \frac{\partial}{\partial \theta} (v_\theta \sin \theta) = 0 \quad (4)$$

Ecuațiilor (3, *a*), (3, *b*) și (4) li se atașează legile constitutive care dau legătura dintre tensorii τ și proprietățile fizice ale fazei continue.

Cîmpul de viteze din jurul unei picături este dependent de natura lichidelor ambelor faze și din această cauză se obțin din soluționarea ecuațiilor (3, a) (3, b) și (4) scrise pentru interiorul și exteriorul picăturii; condițiile limită de integrare descriu relațiile de racord ale ecuației de curgere scrise pentru cele două faze la interfață și faptul că, la o distanță mare de picătură, perturbarea introdusă de corpul sferic în lichidul fazei continue se atenuează.

Soluții ale ecuațiilor curgerii peste o picătură

Integrarea analitică sau numerică a ecuațiilor curgerii este extrem de dificilă. S-a făcut în cazuri particulare, care conduc la simplificări importante ale modelului matematic. La viteze mici, cînd curgerea este lipsită de vorticități, fenomenul este descris de curgerea potențială. În acest caz, termenul convectiv al ecuațiilor se neglijează, iar mișcarea descrisă de soluția acestor ecuații este cunoscută în literatură sub numele de „creeping-flow" și reprezintă curgerea la viteze foarte mici sau curgerea unui lichid vîscos. Acesta este motivul pentru care în literatura de specialitate din țara noastră s-a impus sub numele de curgere vîscoasă. În cazul curgerii peste o sferă, simetria perfectă a acesteia impune simplificarea introdusă de postulatul lui Hadamard că forțele inerțiale se neglijează.

Pentru un lichid nenewtonian în curgere peste o sferă, se neglijează forțele care descriu comportarea nenewtoniană.

Soluțiile ecuației curgerii scrise în ipotezele simplificatoare enumerate depind de natura sistemelor disperse în contact.

Pentru sisteme sfere solide—lichid în curgere, ecuațiile se rezolvă numai pentru faza continuă, iar prima soluție a fost obținută de Stokes pentru cazul prezentat în figura 1:

$$v_r = -v_0 \left[1 - 1{,}5 \left(\frac{r}{R} \right) + 0{,}5 \left(\frac{r}{R} \right)^3 \right] \cos \theta \quad (5a)$$

$$v = v_0 \left[1 - 0{,}75 \left(\frac{r}{R} \right) - 0{,}25 \left(\frac{r}{R} \right)^3 \right] \sin \theta \quad (5b)$$

Soluțiile satisfac condițiile limitelor de integrare:

$$\text{la } r = R \qquad v_r = v_\theta = 0 \quad (6a)$$

$$\text{la } r \to \infty \qquad v_r = -v_0 \cos \theta \qquad v_\theta = v_0 \sin \theta \quad (6b)$$

Rezultatele demonstrează că în condițiile de formulare ale problemei, cîmpul de viteze este independent de proprietățile fizice ale lichidului în curgere.

În cazul curgerii peste o picătură sferică, alunecarea relativă de la interfață a celor două faze face improprie condiția limită (6, a) și, în consecință, cîmpul de viteze se obține în urma integrării ecuației scrise pentru interiorul și exteriorul picăturii la care se asociază relațiile de racord de la interfață pentru cele două ecuații. Prin modul cum corelează măsurătorile experimentale în cazul substanțelor pure, este acceptată soluția dată acestei probleme de Hadamard și Rybczynski.

Componentele radiale și tangențiale ale vitezelor în termenii funcției potențial sînt:

$$v_r = \frac{1}{r^2} \frac{\partial \psi}{\partial \mu} \text{ și } v_\theta = \frac{1}{r(1 - \mu^2)^{0,5}} \frac{\partial \psi}{\partial r} \quad (7)$$

unde $\mu = \cos \theta$.

Soluția problemei pentru curgerea peste o picătură în termenii funcției potențial pentru problema Hadamard-Rybczynski este:

$$\psi = -\frac{\sin^2 \theta}{4} \left(r^2 - \frac{3k + 2}{k + 1} r + \frac{k}{k + 1} \cdot \frac{1}{r} \right) \quad (8)$$

În cazul curgerii peste bule, Hirose și Moo-Young integrează ecuațiile curgerii adăugînd ipoteza tensiunii

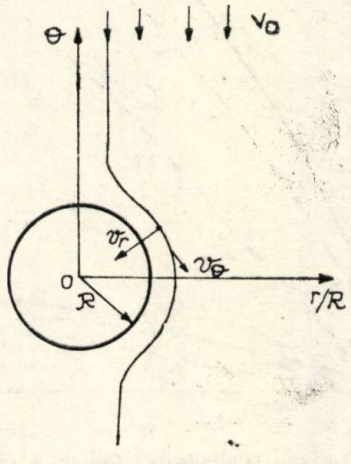


Fig. 1. Modelul fizic al curgerii peste o picătură sferică.

angenţiale zero la interfaţă şi obţin următoarea expresie a funcţiei potenţial:

$$\psi = 0{,}5\ v_0 R^2 \left[\left(\frac{r}{R}\right) - \left(\frac{r}{R}\right)^2\right] \sin^2 \theta \qquad (9)$$

În cazul sferelor, curgerea potenţială poate fi extinsă pînă la valori ale criteriului Reynolds egale cu 25. Eliminarea termenului convectiv din ecuaţiile integrate limitează aplicabilitatea soluţiei Hadamard-Rybczynski pînă la valori ale criteriului Reynolds egale cu unu.

Analiza comparativă a soluţiilor Stokes, Hadamard-Rybczynski şi Hirose şi Moo-Young a relevat că proprietăţile fizice ale fazei continue — densitate şi viscozitate dinamică — practic nu influenţează cîmpul de viteze, în limitele de studiu al problemei. Variaţia viscozităţii fazei disperse, pentru picături, influenţează profilul de viteză din jurul picăturii.

Figurile 2 şi 3 prezintă comparativ cele trei tipuri de soluţii. Se observă că natura suprafeţei de contact dintre cele două faze are influenţă decisivă asupra cîmpului de viteză. Cu cît această suprafaţă este mai netedă, alunecarea celor două faze la interfaţă este mai mare şi atenuarea influenţei formei sferice asupra liniilor de curent ale fazei continue, mai rapidă. Pentru toate tipurile de interfeţe, componenta radială a vitezei este zero la interfaţă. Componenta tangenţială a vitezei este zero la interfaţă în cazul sferelor solide, cînd frecarea este mare şi depinde de natura fizică a interfeţei fazei disperse (lichid sau gaz), fiind maximă pentru bule.

Soluţionarea numerică a ecuaţiei de transfer de masă în regim staţionar

Ecuaţia (1) a fost integrată numeric, în cazul curgerii peste o sferă solidă, în lucrările [2, 3], folosind pentru cîmpul de viteze soluţia Stokes, în lucrarea [4], cu soluţia Hadamard-Rybczynski şi în lucrările [5, 6] cu profile de viteze pentru lichide Ostwald de Waele. Rezultatele integrării, în limitele de aplicabilitate, sînt în bună concordanţă cu datele experimentale sintetizate în relaţii de calcul empirice impuse în literatură.

Lucrările citate integrează ecuaţia (1) sub formă diferenţială prin metode numerice de tip Crank-Nicolson. Principala ipoteză simplificatoare introdusă cu scopul obţinerii unui sistem de ecuaţii algebric liniar în urma discretizării este neglijarea derivatei de ordinul doi a concentraţiei pe direcţia azimutală. Ipoteza reiese din rezultatele integrării ecuaţiei difuziunii pentru o sferă care relevă dependenţa rezultatelor numai de coordonata azimutală.

Prezenţa termenului convectiv al ecuaţiei (1) modifică cîmpul de concentraţie corespunzător mecanismului molecular descris de ecuaţia difuziunii, prin accentuarea dependenţei de coordonata azimutală, iar simplificarea introdusă devine discutabilă. În plus, această simplificare modifică natura ecuaţiei (1), din eliptică în parabolică. Cele două tipuri de ecuaţii diferă prin domeniul de definiţie. Domeniul de definiţie a ecuaţiei eliptice bidimensionale este o suprafaţă mărginită de un contur închis, iar al celei parabolice, de o suprafaţă cu contur deschis pe o direcţie. Această deosebire impune tehnica de integrare a acestor

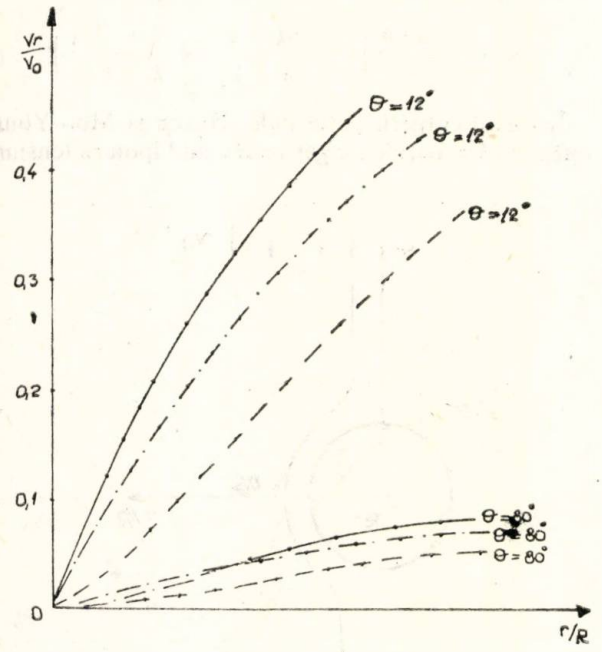


Fig. 2. Variaţia componentei radiale a vitezei v_r pe direcţia r la θ constant.

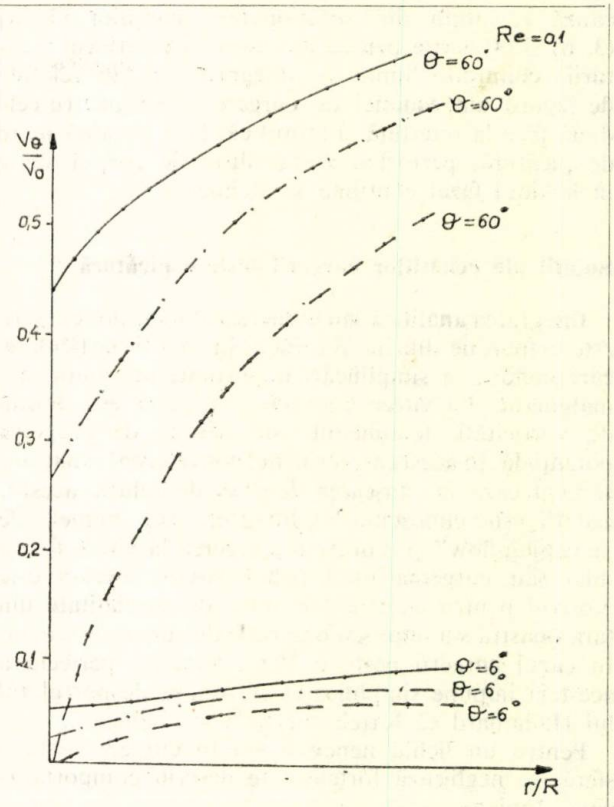


Fig. 3. Variaţia componentei tangenţiale a vitezei v_θ pe direcţia radială la θ constant.

ecuații: ecuațiile de tip eliptic admit numai metode implicite de rezolvare, iar cele parabolice metode explicite, semiimplicite și implicite.

Condiția la limită (2, b) contravine naturii eliptice a ecuației și faptului că metodele numerice nu pot cuprinde limite infinite. Rezultatele integrării trebuie să evidențieze un contur închis, iar domeniul de integrare se va determina prin încercări succesive.

Deplasarea limitei de integrare de la infinit la o distanță finită r_0 față de picătură nu introduce erori mari în rezultatele problemei, deoarece densitatea de proprietate este masată preponderent lîngă interfață și este difuză departe de ea. În plus, prezența termenului convectiv al ecuației modifică cîmpul de concentrație, în direcția curgerii.

Forma diferențială de scriere a ecuației (1) are dezavantajul că prin integrare numerică dă sisteme de ecuații algebrice neliniare. Numai simplificări de tipul celei prezentate sau alte artificii, unele discutabile, conduc la sisteme de ecuații liniare.

Problema se rezolvă mai ușor dacă se pleacă de la forma integrală a ecuației (1). Acest mod de exprimare prezintă următoarele avantaje:

— scade cu un ordin gradul de diferențiere a ecuației. Se elimină deci derivatele de ordinul doi, iar ecuația discretizată dă sisteme de ecuații algebrice liniare, de formă particulară, care se pot rezolva prin algoritmi de calcul performanți;

— se păstrează intacți termenii difuzional și convectiv, iar activitatea de integrare se simplifică mult.

În acest sens, ecuația (1) scrisă sub formă integrală devine:

$$\int_S (cv - D\nabla c)\,\mathrm{d}\vec{S} = 0. \qquad (10)$$

Mărimile care intervin în ecuația (7) se adimensionează prin raportare la mărimi cunoscute și constante R, v_0, c_i:

$$v = \frac{v}{v_0}; \quad c = \frac{c}{c_i}; \quad r = \frac{r}{R} \text{ și } D = \frac{D}{v_0 R} \qquad (11)$$

astfel încît condiția la limită (2, a) devine:

$$\text{la } r = 1; \quad c = 1 \qquad (2, c)$$

Pentru rezolvare, ecuației (10) i se atașează soluțiile ecuației curgerii, prezentate prin relațiile (5, a) și (5, b) sau (8) sau (9).

Pentru discretizare și integrare se izolează un element de volum infinit mic, de formă toroidală aflat la distanța r de picătură și cu coordonata azimutală θ, ca în figurile 4 și 5.

Schema de discretizare este prezentată în figura 6. Se observă că este o schemă de discretizare cu trei nivele de mediere. Ecuația (10) scrisă pentru elementul de volum izolat devine:

$$\int_{S_{i+1,j}} \left(v_r c - D\frac{\partial c}{\partial r}\right)\mathrm{d}S_{i+1,j} + \int_{S_{i-1,j}} \left(-v_r c + D\frac{\partial c}{\partial r}\right)\mathrm{d}S_{i-1,j} +$$

$$+ \int_{S_{i,j+1}} \left(v_\theta c - \frac{D}{r}\frac{\partial c}{\partial \theta}\right)\mathrm{d}S_{i,j+1} + \int_{S_{i,j-1}} \left(-v_\theta c + \frac{D}{r}\frac{\partial c}{\partial \theta}\right)\cdot$$

$$\cdot\,\mathrm{d}S_{i,j-1} = 0, \qquad (12)$$

în care $\mathrm{d}S_{i-1,j}$, $\mathrm{d}S_{i,j+1}$, $\mathrm{d}S_{i\,j+1}$ și $\mathrm{d}S_{i,j-1}$ reprezintă suprafețele exterioară, interioară, respectiv, laterale ale elementului de volum din figura 4.

Schema de discretizare este implicită și se caracterizează prin stabilitate și independență de mărimea pașilor de discretizare [8, 9].

Prin trecere la diferențe finite pentru elementul de volum de coordonate *i* și *j*, ecuația (12) devine:

$$\left(\frac{v^r_{i+1,j}\,c_{i+1,j} + v^r_{i,j}\,c_{i,j}}{2} - D\,\frac{c_{i+1,j} - c_{i,j}}{r_{i+1} - r_i}\right)\Delta S_{i+1,j} +$$

$$+\left(-\frac{v^r_{i-1,j}\,c_{i-1,j} + v^r_{i,j}\,c_{i,j}}{2} + D\,\frac{c_{i,j} - c_{i-1,j}}{r_i - r_{i-1}}\right)\Delta S_{i-1,j} +$$

$$+\left(\frac{v_{i,j+1}\,c_{i,j+1} + v_{i,j}\,c_{i,j}}{2} - \frac{D}{r_i}\,\frac{c_{i,j+1} - c_{i,j}}{\theta_{j+1} - \theta_j}\right)\Delta S_{i,j+1} +$$

$$+\left(-\frac{v_{i,j-1}\,c_{i,j-1} + v_{i,j}\,c_{i,j}}{2} + \frac{D}{r_i}\,\frac{c_{i,j} - c_{i,j-1}}{\theta_j - \theta_{j-1}}\right)\Delta S_{i,j-1} = 0 \qquad (13)$$

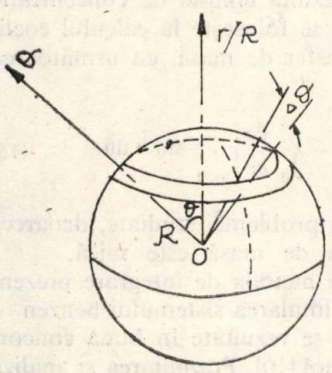


Fig. 4. Elementul de suprafață izolat.

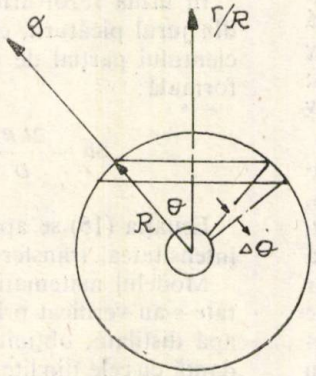


Fig. 5. Secțiune transversală în elementul de suprafață izolat.

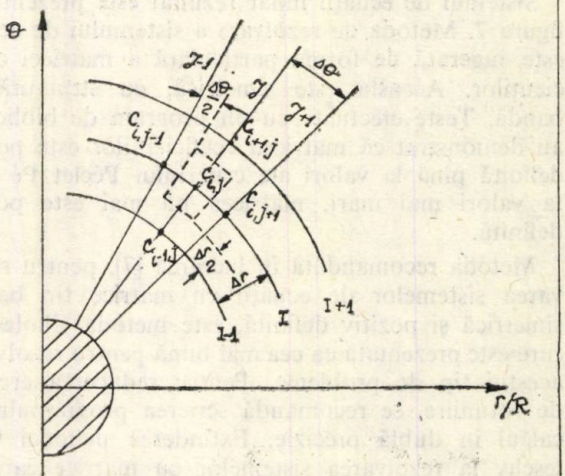


Fig. 6. Schema de discretizare.

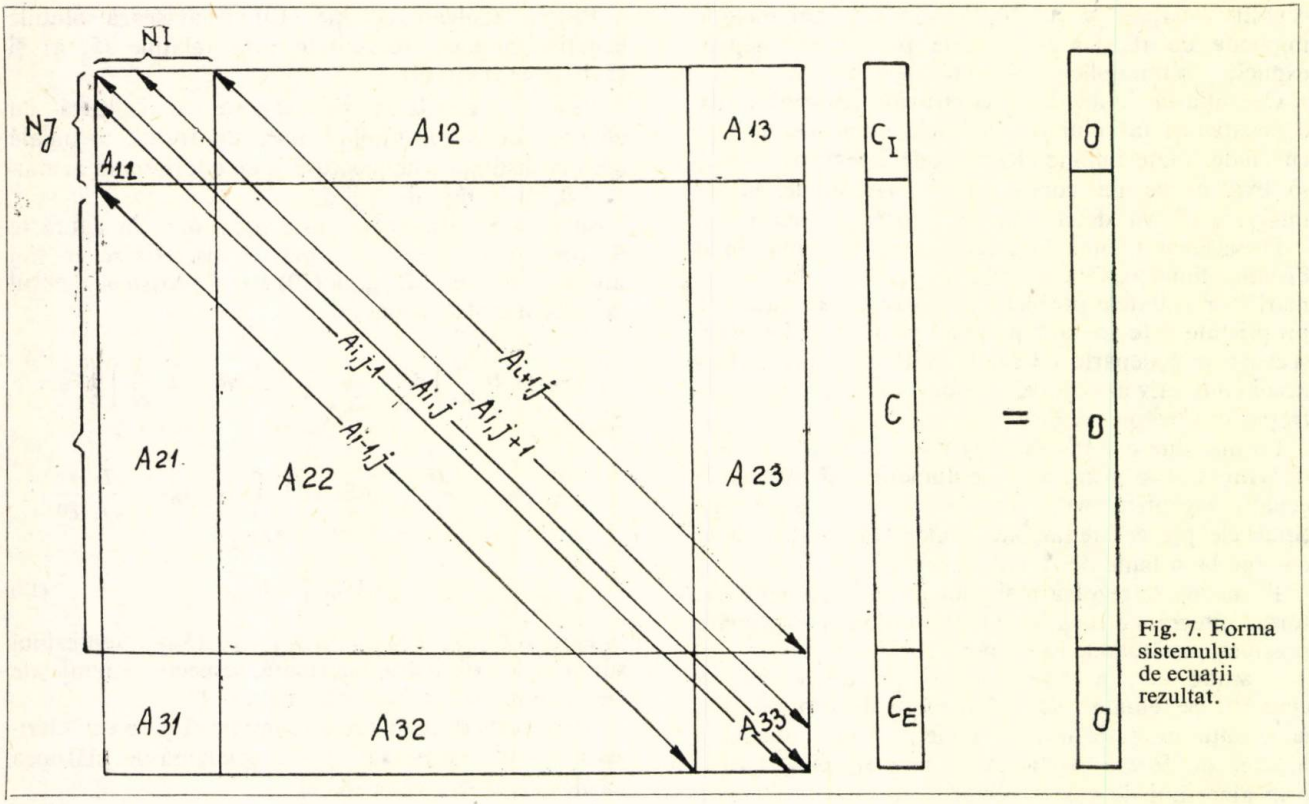


Fig. 7. Forma sistemului de ecuaţii rezultat.

care poate fi scrisă sub formă sintetică astfel:

$$A_{i+1,j}\, c_{i+1,j} + A_{i-1,j}\, c_{i-1,j} + A_{i,j+1}\, c_{i,j+1} + A_{i,j-1}\, c_{i,j-1} + A_{i,j}\, c_{i,j} = 0 \qquad (14)$$

în care A sînt coeficienţii concentraţiilor c rezultaţi după rearanjarea ecuaţiei (13).

Dacă NI este numărul de puncte ale reţelei de discretizare pe direcţia radială şi NJ pe direcţia azimutală, numărul total al punctelor reţelei este NP = NI*NJ, iar numărul necunoscutelor NX = = NP − 2 * NI, deoarece valorile necunoscutelor pentru I = 1 şi I = NI sînt egale cu valorile limitelor de integrare.

Sistemul de ecuaţii liniar rezultat este prezentat în figura 7. Metoda de rezolvare a sistemului de ecuaţii este sugerată de forma particulară a matricei coeficienţilor. Aceasta este simetrică, cu structură tip bandă. Teste efectuate cu un program de bibliotecă au demonstrat că matricea coeficienţilor este pozitiv definită pînă la valori ale criteriului Péclet Pé = 5; la valori mai mari, matricea nu mai este pozitiv definită.

Metoda recomandată în lucrarea [7], pentru rezolvarea sistemelor de ecuaţii cu matrice tip bandă, simetrică şi pozitiv definită, este metoda Choleschy, care este prezentată ca cea mai bună pentru rezolvarea acestui tip de probleme. Pentru reducerea erorilor de rotunjire, se recomandă scrierea programului de calcul în dublă precizie. Extinderea metodei Choleschy la rezolvarea sistemelor cu matrice care nu este pozitiv definită se face printr-o tehnică de adaptare care constă în declararea unui vector suplimentar pentru memorarea semnelor elementelor de pe diagonala principală a matricei. În acest mod se evită obţinerea produselor imaginare în cazul în care termenii sînt negativi.

Talia matricei sistemului, pentru o reţea de discretizare cu 30/30 puncte este de 840/840 şi impune, pentru organizarea programului de calcul, tehnici optimizate de stocare şi eludare a limitei compilatorului de FORTRAN care organizează memoria internă a calculatorului în pagini de 64 KO.

Analiza diferitelor tehnici practicate pentru rezolvarea unei astfel de probleme a recomandat următoarea soluţie: se stochează în memoria internă a unui calculator de dimensiuni mari (FELIX C-1024) porţiunea superioară a benzii matricei sistemului şi metoda Choleschy se completează cu relaţii suplimentare, care descriu translatarea elementelor matricei; programul se scrie în FORTRAN, iar citirea şi scrierea elementelor matricei se face cu subrutine scrise în limbaj ASSIRIS.

În urma rezolvării, rezultă cîmpul de concentraţie din jurul picăturii, care se foloseşte la calculul coeficientului parţial de transfer de masă, cu următoarea formulă:

$$\mathrm{Sh} = \frac{2kR}{D} = -\int_0^{\pi} \left.\frac{\partial c}{\partial r}\right|_{r=1} \sin\theta \, d\theta \qquad (15)$$

Ecuaţia (15) se aplică problemei studiate, deoarece intensitatea transferului de masă este mică.

Modelul matematic şi metoda de integrare prezentate s-au verificat prin simularea sistemului benzen – apă distilată, obţinîndu-se rezultate în bună concordanţă cu cele din literatură [10]. Prezentarea şi analiza rezultatelor obţinute se vor face într-o lucrare ulterioară.

Simboluri

A — coeficient al ecuației (11);
c — concentrație;
c_i — concentrație la interfață;
D — coeficient de difuziune;
g_r, g_θ — componente radiale și tangențiale ale accelerației gravitaționale;
I, i — controlul direcției radiale în schema de discretizare;
J, j — controlul direcției azimutale în schema de discretizare;
k — coeficient parțial de transfer de masă;
n — versorul suprafeței S;
NP — numărul total de puncte ale rețelei de discretizare;
NI — numărul de puncte ale rețelei de discretizare, pe direcția radială;
NJ — numărul de puncte ale rețelei de discretizare, pe direcția azimutală;
NX — numărul de necunoscute ale rețelei de discretizare;
r — coordonata radială;
R — raza sferei;
Re — criteriul Reynolds;
ΔS — elementul de suprafață;
Sh — criteriul Sherwood;
v_r, v_θ, v_φ — componentele radială, azimutală și angulară ale vitezei;
v_0 — viteză;
θ — coordonata azimutală;
ρ — densitate;
φ — coordonata angulară;
$\tau_{rr}, \tau_{r\theta}, \tau_{\theta\theta}, \tau_{\varphi\varphi}$ — componente ale tensorului tensiunilor;
ψ — funcția potențial.

Bibliografie

1. TAVLARIDES, L. și col. I.E.C., **62**, 1970, p. 11.
2. BRENNER, H. C. E. S., **18**, 1963, p. 109.
3. MASLIYAH, J. H. și EPSTEIN, N., Progr. Heat Mass Transfer **6**, 1972, p. 613.
4. OELLICH, L. și Col., C. E. S., **28**, 1973, p. 711.
5. GURKAN, T. și WELLEK, R., I.E.C. Fundamentals, **15**, 1976, p. 45.
6. WELLEK, R. și HUANG, C., I.E.C. Fundamentals, **9**, 1970, p. 48.
7. ANDREI, N. și RĂSTURNOIU, C., „Matrice rare și aplicațiile lor", Ed. Tehnică, 1983.
8. RACOVEANU, N. și Col. „Metode numerice pentru ecuații cu derivate parțiale de tip parabolic", Ed. Tehnică, 1977.
9. MARCIUK, G. J., „Creșterea preciziei soluțiilor în scheme cu diferențe", Ed. Academiei R.S.R., 1981.
10. CLIF, R. și col. „Bubbles, Drops and Particles", Academic Press, 1978

Intrat în redacție: 5.II.1985

recenzii

A. E. SHILOV. Activation of Saturated Hydrocarbons by Transition Metal Complexes. **Activarea hidrocarburilor saturate în prezența complecșilor de metale tranziționale.** D. Reidel Publishing Company, Olanda, 1984, 203 pag.

Cartea prezintă cele mai importante rezultate obținute în ultimul deceniu privitoare la activarea legăturii C—H din alcani prin complecși metalici aflați în stare de oxidare înaltă, medie sau joasă. Domeniul s-a dezvoltat continuu, devenind, de fapt, o nouă ramură a catalizei de coordinație.

Studiile asupra catalizei de coordinație în soluție omogenă au condus la rezultate surprinzătoare privind activarea catalitică a unor substraturi ca: hidrogen, dioxigen, dinitrogen, acetilene, olefine, arene, monoxid de carbon, dioxid de carbon etc. În astfel de reacții, molecula substrat sau fragmente din ea intră în sfera de coordinare a complexului metalic ca ligand, prin aceasta avînd loc o activare a moleculei substratului pentru anumite reacții, care, în alte condiții, nu au loc sau decurg cu viteză mică.

Deși se cunosc de mult timp reacții ale alcanilor (reacții de clorurare prin mecanism radicalic înlănțuit, oxidarea alcanilor, reacții cu superacizi), numai de curînd aceștia au intrat pe lista substraturilor ce pot fi activate de complecși metalici. Interesul în activarea catalitică a alcanilor se explică, în primul rînd, prin nevoia de a găsi noi căi selective de obținere a hidrocarburilor, care pot fi aplicate industrial. Pe lîngă aceasta, avînd în vedere reactivitatea mică a alcanilor, activarea acestora prin intermediul complecșilor metalici constituie o problemă teoretică interesantă.

Primul capitol prezintă date cu privire la reacția compușilor conținînd legături C—H, „activate" de prezența inelului aromatic, a unor grupări polare, liganzi din complecșii metalici ce conțin grupe C—H. De asemenea, sînt prezentate reacții ale complecșilor metalici de rupere a legăturilor C—H aflate în vecinătatea unor duble legături. Din examinarea acestor date, referitoare la activarea altor substraturi decît alcanii, se pot trage concluzii cu privire la mecanismul reacției de activare a legăturii C—H prin intermediul complecșilor metalici.

Capitolul al II-lea prezintă reacțiile alcanilor cu diverși compuși, alții decît complecșii metalici. Astfel, sînt prezentate reacțiile cu agenți electrofili (superacizi), cu atomi și radicali liberi, cu carbene, cu peracizi.

Capitolul al III-lea prezintă date recente referitoare la reacția în mediu heterogen a alcanilor cu oxizi metalici (Al_2O_3, Cr_2O_3 etc.) și metale (Ni, Pt, Rh, Ir, Ru, Pd etc). Reacțiile ce pot avea loc: schimb de izotopi, reacția de oxidare, dehidrogenare, cracare, dehidrociclizare, izomerizare aduc o nouă confirmare referitoare la mecanismul comun al reacțiilor în fază omogenă și heterogenă. Ultimele două capitole, care formează partea de cel mai mare interes al cărții, prezintă reacțiile alcanilor cu complecși ai metalelor tranzaționale. Astfel, capitolul referitor la oxidarea alcanilor în mediu omogen, în prezența compușilor metalici, prezintă rezultatele obținute în trei direcții principale:

— oxidarea directă sub acțiunea compușilor metalici, în stare de oxidare înaltă (fără participarea dioxigenului);
— oxidarea cu dioxigen, peroxizi și alți oxidanți, în care compusul metalic joacă rol de inițiator sau catalizator;
— oxidarea cuplată, în care oxidarea hidrocarburilor începe ca o reacție catalizată de metalul tranzițional în stare de valență joasă, care se cuplează cu oxidarea donorului, compusul de metal tranzițional fiind implicat într-un ciclu de oxido-reducere. Se fac analogii cu biooxidarea hidrocarburilor, în care, inițial, se transferă electroni la ionul metalic, ion care, la rîndul său, este oxidat de oxigen (modelul reacțiilor enzimatice). Ultimul capitol prezintă posibilitățile de activare a alcanilor prin complecși ai metalelor tranziționale în stare de oxidare medie și joasă, în care molecula de alcan interacționează cu metalul, intrînd în sfera sa de coordinație și formînd, intermediar, derivați alchilici. În prezența complecșilor de Pt(II), alcanii pot suferi reacții de schimb H—D cu solventul, schimburi multiple, reacții de oxidare. Complecșii de Ir(I) și cei pe bază de hidruri de Re catalizează dehidrogenarea alcanilor și obținerea de noi hidrocarburi.

Cartea se adresează specialiștilor interesați în următoarele domenii: reacții ale alcanilor, reacții de rupere a legăturii C—H, fixarea azotului, activarea hidrocarburilor, modele de enzime (în special modele ale foto-sintezei), iar referințele bibliografice de la sfîrșitul fiecărui capitol sînt utile celor ce doresc să aprofundeze domeniul fascinant al reacțiilor și bioreacțiilor catalizate de metale tranziționale.

S. COCA

MINODORA LECA
AURELIU LECA

Reducerea pierderilor de presiune la curgerea lichidelor cu ajutorul aditivilor

V. Dependența eficienței de modul de sinteză și gradul de hidroliză al poliacrilamidelor

C.Z.: 678.745.842:66.093.8

Poliacrilamidele (PAA) obținute prin polimerizare în suspensie inversă sau fotosensibilizare cu apă oxigenată au o solubilitate mai bună în azotat de sodiu 1N decît cele obținute prin polimerizare în soluție. Eficiența cu care este redusă frecarea la curgerea turbulentă a apei crește cu creșterea masei moleculare și eficiența maximă se deplasează spre concentrații mai mici. Același efect are creșterea gradului de hidroliză. S-a stabilit o relație între creșterea relativă a viscozității intrinseci la hidroliză, exprimată procentual, și gradul de hidroliză, care servește la aprecierea masei moleculare și, deci, a lungimii catenelor PAA furnizate de diferiți producători. PAA obținute prin copolimerizare în soluție sînt mai eficiente decît cele obținute prin hidroliză la același grad de hidroliză și aceeași masă moleculară medie viscozimetrică a PAA nehidrolizate corespunzătoare.

Polyacrylamides (PAA) obtained by polymerization in batch suspension or by photosensibilization with H_2O_2 have a better solubility in sodium nitrate 1N than those obtained by polymerization in solution. The efficiency with which friction is reduced at water turbulent flow increases along with the increase of the molecular mass and the maximum efficiency is shifted towards lower concentrations. The increase of the hydrolysis degree has the same effect. A relation was established between the relative increase of the intrinsic viscosity at hydrolysis, in percentage, and the hydrolysis degree which helps in the evaluation of the molecular mass and thus in the evaluation of PAAs ring length, delivered by different producers. PAAs obtained by copolymerization in solution are more efficient than those obtained by hydrolysis at the same hydrolysis degree and the same average viscosimetric molecular weight of the corresponding non-hydrolysed PAAs.

Полиакриламиды получаемые путем полимеризации в обратной суспенсии или при фотосенсибилизации при помощи перекиси водорода обладают лучшей растворимостью в 1 н нитрате натрия по сравнению с полиакриламидами, получаемыми путем полимеризации в растворе. Эффективность уменьшения трения при турбулентном течении воды растет вместе с молекулярным весом и максимальная эффективность сдвигается к меньшим концентрациям. Таким же образом влияет увеличение степени гидролиза. Установлено соотношение между относительным увеличением приведенной вязкости при гидролизе, выраженной в процентах, и степенью гидролиза, которое служит для оценки молекулярной массы, а следовательно и длины цепей ПАА, поставляемых различными производителями. ПАА, полученные сополимеризацией в растворе более эффективны, чем ПАА, полученые гидролизом, при той же степени гидролиза и той же средней вискозиметрической молекулярной массе соответствующих негидролизованных ПАА.

Pentru reducerea pierderilor de presiune la curgerea turbulentă a apei, în aplicațiile tehnice, frecvent utilizate sînt poliacrilamidele [1]. Alegerea acestora dintre polimerii solubili în apă are următoarele explicații:

a. Se pot obține, prin metode de polimerizare convenționale sau specifice, cu mase moleculare mari, de ordinul a 10^6 sau chiar a 10^7 g/mol, astfel încît sînt eficiente.

b. Eficiența poate fi mărită prin modificarea grupelor amidice, și anume:

— transformare parțială în grupe carboxilice prin hidroliză, obținîndu-se poliacrilamidele hidrolizate sau anionice;

— transformarea parțială în grupe mai voluminoase prin reacție Mannich;

Dr. chim. MINODORA LECA, Institutul Politehnic-București. Facultatea de Utilaje și Ingineria Proceselor Chimice.
Dr. ing. AURELIU LECA, Institutul Politehnic-București. Facultatea de Energetică.

— cuaternizarea grupelor rezultate în urma reacției Mannich și transformarea în poliacrilamide cationice. Toate aceste transformări au drept consecință mărirea dimensiunilor ghemurilor macromoleculare comparativ cu ale poliacrilamidelor inițiale și, deci, a eficienței.

c. Degradarea mecanică, datorată curgerii turbulente, este mai redusă decît pentru polietilenoxid, ultimul polimer fiind apreciat ca cel mai eficient [2].

Mecanismul care explică cel mai satisfăcător reducerea pierderilor de presiune cu ajutorul polimerilor dizolvați în lichide este interacțiunea directă dintre vîrtejurile mici și macromolecule: vor fi suprimate acele vîrtejuri care au aceleași dimensiuni ca macromoleculele extinse. Rezultă că pentru a se putea compara eficiența a două clase de polimeri trebuie ca aceștia să aibă aceleași dimensiuni medii ale catenelor. Lungimea unității structurale a polietilenoxidului este de 1,43 ori mai mare decît a poliacrilamidei, deci la același grad de polimerizare polietilenoxidul are macromolecula de 1,43 ori mai lungă. În plus, exprimarea concentrației în părți pe milion nu este edificatoare, deoarece nu ține seama de masa unității structurale, care este diferită pentru polimeri aparținînd diverselor clase. Compararea se poate face numai dacă soluția conține și același număr de molecule de polimeri, adică concentrația trebuie exprimată, de exemplu, în moli pe milion. Revenind la cei doi polimeri menționați, polietilenoxidul are masa unității structurale de 1,61 ori mai mică decît a poliacrilamidei nehidrolizate. Deci, aceleași cantități de polimeri, avînd grade de polimerizare medii identice, conduc la un număr de molecule de polietilenoxid de 1,61 ori mai mare decît de poliacrilamidă. Ținînd seamă și de diferența de lungime a catenei, se poate aprecia că poliacrilamida este chiar mai eficientă decît polietilenoxidul la aceeași lungime medie a catenelor și la aceeași concentrație exprimată în moli pe milion.

Dintre poliacrilamidele modificate, mai utilizate pentru reducerea pierderilor de presiune sînt cele anionice, datorită, pe de o parte, faptului că se obțin mai ușor decît cele cationice și, pe de altă parte, nu au miros.

Poliacrilamidele (PAA) anionice se pot obține pe două căi:

— hidroliza parțială a poliacrilamidei în mediu alcalin;

— copolimerizarea acrilamidei cu acid acrilic sau acrilat de sodiu.

Cele două metode dau copolimeri cu structuri diferite: hidroliza conduce la grupe ionizabile izolate de-a lungul lanțului, pe cînd copolimerizarea poate favoriza o oarecare distribuție secvențială a monomerilor, ceea ce face ca unele grupe ionizabile să fie vecine. În consecință, pentru aceeași lungime medie a catenelor și același conținut de grupe carboxilice (grad de hidroliză), PAA obținută prin copolimerizare este de așteptat să aibă un volum mai mare al ghemurilor macromoleculare, din cauza repulsiilor electrostatice mai puternice dintre sarcinile ionice vecine, și, deci, o eficiență mai ridicată.

Scopul lucrării este de a compara eficiențele PAA nehidrolizate obținute prin diferite procedee de polimerizare (soluție, suspensie inversă, fotosensibilizare), de a urmări influența masei moleculare asupra eficienței, de a stabili influența gradului de hidroliză asupra eficienței, de a compara eficiența poliacrilamidelor anionice românești obținute prin hidroliză cu a celor rezultate din copolimerizare și cu a unora străine.

Partea experimentală

S-au utilizat PAA neionice, obținute prin polimerizarea unei soluții apoase de 10% acrilamidă, folosind pentru inițiere sistemul redox persulfat—bisulfit și produși de hidroliză ai acestora furnizate de Institutul de Cercetări Produse Auxiliare Organice (I.C.P.A.O.) Mediaș, PAA neionice, sintetizate prin polimerizare în suspensie inversă, folosind același sistem de inițiere [3], copolimeri acrilamidă—acrilat de sodiu, preparați în instalație-pilot de I.C.P.A.O.-Mediaș, PAA obținute de autori prin polimerizarea în ultraviolet a unei soluții apoase de 50% acrilamidă cu apă oxigenată, ca fotosensibilizator, PAA Pusher 700 (S.U.A.) și Sampoly A 510 (Japonia).

PAA, atît cele nehidrolizate, cît și cele hidrolizate, au fost caracterizate prin viscozitate intrinsecă în azotat de sodiu 1 N, la 30°C. Viscozitățile au fost determinate cu un vîscozimetru tip Ubbelohde cu nivel suspendat (Schott-R.F.G., tip Oa, k = 0,004887), care acoperă intervalul de viscozități 0,8—5 cSt, făcînd și corecția de energie cinetică Hagenbach-Couette [4]. Viscozitățile intrinseci s-au determinat prin extrapolare grafică. Pentru PAA nehidrolizate, între viscozitatea intrinsecă $[\eta]$, exprimată în dl/g, și masa moleculară medie gravimetrică $\overline{M}_g$ există relația [5]:

$$[\eta] = 1{,}34 \cdot 10^{-3}\, \overline{M}_g^{0{,}57}, \qquad (1)$$

valabilă pentru $7 \cdot 10^5 < \overline{M}_g < 1{,}2 \cdot 10^7$, cu care s-a calculat masa moleculară medie viscozimetrică $\overline{M}_v$. Caracteristicile PAA nehidrolizate sînt date în tabelul 1. Semnul de întrebare pus pentru $\overline{M}_v$ a ultimei PAA semnifică faptul că pentru aceasta $[\eta]$ este în afara intervalului de valabilitate a relației (1).

Tabelul 1

CARACTERISTICILE PAA NEHIDROLIZATE

Nr. crt.	Poliacrilamida	$K_H\,[\eta]^2$	$[\eta]$, dl/g	$\overline{M}_v \cdot 10^{-6}$	Metoda de sinteză
1	Solacril RPC	28,9	9,0	5,179	soluție
2	S 110	72,5	9,0	5,179	suspensie inversă
3	S 145	73,3	9,2	5,907	suspensie inversă
4	S 82	90,2	9,8	6,231	suspensie inversă
5	UV 1284	153,5	13,7	11,100	fotoinițiere
6	UV 1183	126,6	20,4	21,760	fotoinițiere

Hidroliza s-a făcut prin încălzirea soluţiilor de PAA cu concentraţia de 0,15% cu cantităţi determinate de hidroxid de sodiu, la temperatura de 65°C, timp de 6—12 ore. Masa unităţilor structurale de acid acrilic din probă, exprimată procentual, M_{Ac}, s-a determinat prin titrarea *p*H-metrică a grupelor carboxil cu soluţie de hidroxid de sodiu 1 N [6]:

$$M_{Ac} = \frac{72 \cdot v \cdot f}{100 \cdot m}, \qquad (2)$$

unde 72 este echivalentul unităţii structurale de acid acrilic; v — volumul de hidroxid de sodiu 1 N necesar pentru a aduce *p*H-ul soluţiei de la 3,3 la 7,0 — intervalul de *p*H în care se titrează grupele carboxil; f — factorul soluţiei de hidroxid de sodiu şi m — cantitatea în grame de PAA luată pentru titrare. În cazul copolimerilor acrilamidă—acrilat de sodiu netrecuţi prin coloană cu schimbători de cationi, în locul valorii 72 s-a luat 94 — echivalentul unităţii structurale de acrilat de sodiu. Din M_{Ac} se află procentul de unităţi structurale de acid acrilic, respectiv acrilat de sodiu, adică gradul de hidroliză *GH*. S-au hidrolizat probele 1, 3 şi 4, care s-au notat cu prim. Caracteristicile acestora sînt date în tabelul 2.

Tabelul 2

CARACTERISTICILE PAA HIDROLIZATE

Nr. crt.	Poliacrilamida	$[\eta']$, dl/g	*GH*, %	$\frac{[\eta']-[\eta]}{[\eta]} \cdot 100$
7	1'	11,5	29,5	27,8
8	3'	10,6	10,3	15,2
9	4'	11,5	12,9	17,3

Caracteristicile tuturor poliacrilamidelor hidrolizate încercate şi metoda de sinteză sînt prezentate sumar în tabelul 3.

Dependenţa eficienţei de concentraţie pentru PAA menţionate s-a urmărit folosindu-se o instalaţie de laborator descrisă într-o lucrare anterioară [7]. Ca măsură a eficienţei s-a luat reducerea procentuală a timpului de curgere, *RT*:

$$RT = \frac{t_0 - t}{t} \cdot 100, \qquad (3)$$

unde t_0 este timpul de curgere a volumului V de apă şi t — timpul de curgere a aceluiaşi volum de soluţie de polimer, cu o concentraţie dată.

Tabelul 3

CARACTERISTICILE PAA HIDROLIZATE ÎNCERCATE

Nr. crt.	Poliacrilamida	$[\eta']$, dl/g	*GH*, %	$[\eta']$, dl/g	$\overline{M}_v \cdot 10^{-6}$	Metoda de sinteză
10	Proba 1	9,0	51,6	6,3	2,770	copolimerizare
11	Proba 2	8,8	45,0	6,4	2,848	copolimerizare
12	Polias 520	10,8	22,5	8,7	4,880	soluţie
13	Proba 3	12,8	53,4	8,9	5,079	copolimerizare
7	Solacril RPC'	11,5	29,5	9,0	5,179	soluţie
8	S 145'	10,6	10,3	9,2	5,383	suspensie inversă
14	Medasol RPC	12,2	29,5	9,5	5,695	copolimerizare
9	S 82'	11,5	12,9	9,8	6,014	suspensie inversă
15	Pusher 700	12,4	24,2	10,0	6,231	S.U.A. ?
16	Sampoly A 510	22,3	17,2	18,6	18,509	Japonia ?

Rezultate şi discuţii

Din dependenţa viscozităţii specifice reduse de concentraţie pentru cele şase PAA nehidrolizate (fig. 1), se observă că panta dreptei, dată de ecuaţia empirică Huggins:

$$\frac{\eta_{sp}}{c} = [\eta] + K_H [\eta]^2 c, \qquad (4)$$

unde K_H este coeficientul lui Huggins, are valoarea cea mai mică pentru PAA obţinută prin polimerizare în soluţie, creşte — în medie — de aproximativ 2,7 ori pentru PAA sintetizate prin polimerizare în suspensie

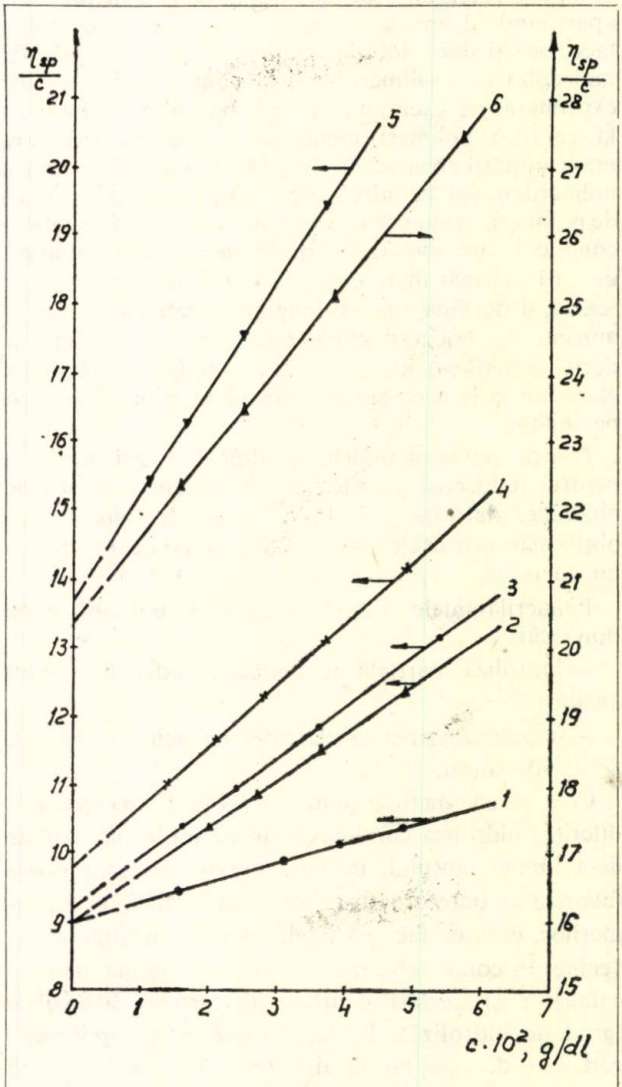


Fig. 1. Dependenţa viscozităţii specifice reduse de concentraţie în soluţie de azotat de sodiu 1 N, la 30°C, pentru PAA 1—6.

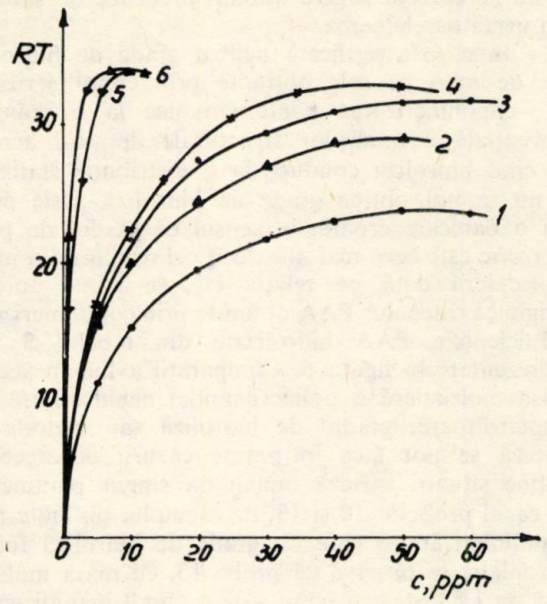


Fig. 2. Dependența eficienței de concentrație pentru PAA *1*–*6*.

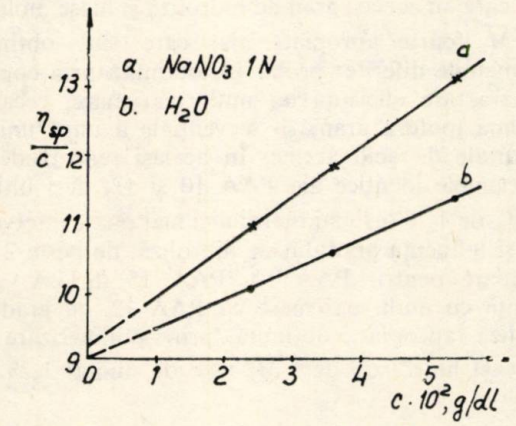


Fig. 3. Viscozitatea intrinsecă a PAA *2* în soluție de azotat de sodiu:
1 N *(a)* și apă *(b)*, la 30°C.

inversă și de aproximativ 4,8 ori, pentru cea preparată prin fotosensibilizare (tabelul 1, coloana *4*). Solventul și temperatura fiind aceleași (azotat de sodiu 1 N, 30°C), creșterea pantei dreptei, care reprezintă o măsură a gradului de solvatare a polimerului, poate fi interpretată în sensul că polimerizarea în soluție conduce la ghemuri mai compacte decît celelalte procedee, caracterizate printr-un procent mai mare de legături de hidrogen intramoleculare. Dimensiunile ghemurilor macromoleculare fiind mai mici, și eficiența cu care este redusă frecarea trebuie să fie mai scăzută, pentru aceeași valoare a masei moleculare. Într-adevăr, comparînd eficiențele PAA *1* și *2*, care au aceeași viscozitate intrinsecă, se observă că ultima are o eficiență mai mare la toate concentrațiile (fig. 2).

Este adevărat că măsurătorile de viscozitate intrinsecă și de eficiență nu s-au făcut în același solvent: în primul caz, solventul este soluția de azotat de sodiu 1 N, iar în cel de-al doilea, este apa. Determinările de viscozitate intrinsecă pentru PAA *2* în cei doi solvenți, la temperatura de 30°C (fig. 3), arată că azotatul de sodiu este un solvent mai bun decît apa: atît viscozitatea intrinsecă, cît și panta dreptei $\eta_{sp}/c = f(c)$ sînt mai mari. Acest lucru se poate explica prin faptul că anionul NO_3^- are proprietatea de a rupe legăturile de hidrogen ale apei [8] și, deci, și legăturile de hidrogen intramoleculare ale PAA. Temperatura structurală a soluției de azotat de potasiu 1 N — temperatura la care apa are aceeași structură internă (viscozitate, diagramă de difracție a razelor X, spectru Raman, IR, RMN) ca soluția de sare 1 N, la 20°C — de exemplu, este de ~ 28°C [9]. În consecință, în soluție de azotat de sodiu, numărul de legături de hidrogen intramoleculare pe moleculă de PAA este mai mic decît în apă, la aceeași temperatură, și ghemul macromolecular își mărește dimensiunile. Concentrația de azotat de sodiu fiind menținută constantă în măsurătorile de viscozitate, numărul de legături de hidrogen intramoleculare rupte este același. Deci, comportarea PAA în apă este similară cu cea în soluție de azotat.

În ceea ce privește efectul masei moleculare, se observă că eficiența crește cu mărirea acesteia, maximul deplasîndu-se spre concentrații mai mici. Totodată, se observă o grupare a curbelor de eficiență în funcție de procedeul de sinteză (curbele *2*–*4* și *5*–*6*), care concordă cu pantele dreptelor $\eta_{sp}/c = f(c)$. Deși între PAA *4* și *5* diferența de viscozitate intrinsecă este de numai 3,9 dl/g, mai mică decît pentru PAA *5* și *6* (6,7 dl/g), PAA 5 este cu mult mai eficientă decît PAA 4, ceea ce indică un coeficient de expansiune a ghemurilor macromoleculare mai mare pentru PAA 5.

Efectul hidrolizei asupra reducerii frecării poate fi urmărit în figura 4, gradele de hidroliză pentru PAA 1′, 3′ și 4′ fiind date în tabelul 2. În toate cele trei cazuri, hidroliza conduce la mărirea eficienței la o concentrație dată și deplasarea eficienței maxime spre concentrații mai mici.

În tabelul 2 sînt date, totodată, viscozitățile intrinseci ale probelor hidrolizate în azotat de sodiu 1 N,

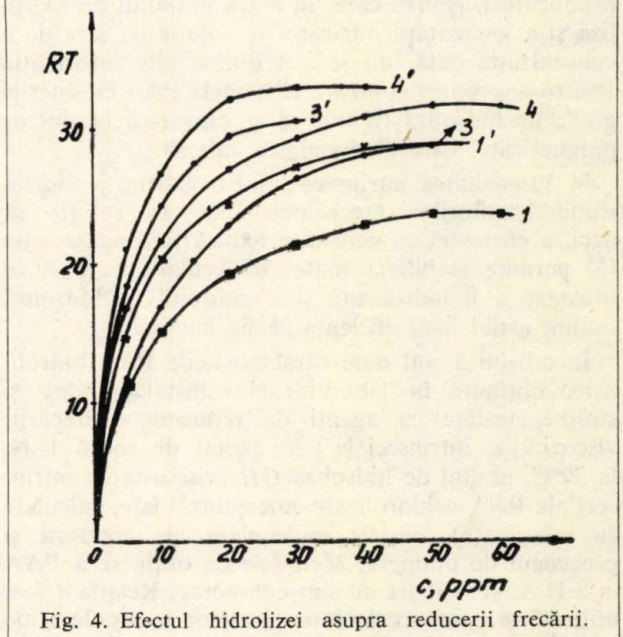


Fig. 4. Efectul hidrolizei asupra reducerii frecării.

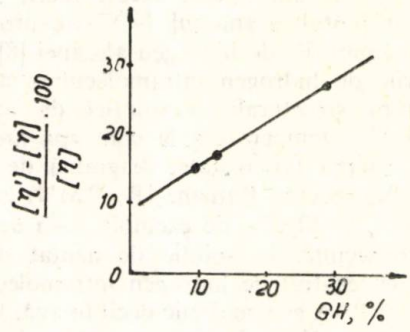


Fig. 5. Dependența creșterii relative a viscozității la hidroliză, de gradul de hidroliză.

la 30°C, notate $[\eta']$. După cum se vede, acestea sînt mai mari decît ale PAA nehidrolizate de la care au provenit, deci concentrația 1 N pentru azotatul de sodiu nu este suficientă pentru a neutraliza complet sarcinile ionice nici pentru PAA cu gradul de hidroliză cel mai mic și a face ca polimerul ionic să se comporte similar cu cel neionic corespunzător. În ultima coloană a tabelului 2 sînt trecute creșterile relative ale viscozităților intrinseci în urma hidrolizei, exprimate procentual, $\frac{[\eta'] - [\eta]}{[\eta]} \cdot 100$. Între această mărime și gradul de hidroliză *GH*, cel puțin în intervalul 10,3—29,5%, există o relație liniară (fig. 5), a cărei ecuație este:

$$\frac{[\eta'] - [\eta]}{[\eta]} \cdot 100 = 8{,}7 + 0{,}65\ GH. \qquad (5)$$

Stabilirea unei asemenea relații este de o deosebită importanță practică din următoarele două motive:

a. Permite obținerea de informații asupra masei moleculare a PAA hidrolizate furnizate de diferiți producători, pentru care, în afara gradului de hidroliză și a viscozității intrinseci în soluție de sare de o concentrație dată, nu se pot obține alte informații. Pentru a se putea compara eficiențele PAA cu diferite grade de hidroliză trebuie să se cunoască gradul de polimerizare, care dă lungimea catenei.

b. Viscozitatea intrinsecă fiind o măsură a dimensiunii ghemurilor macromoleculare în soluție și, deci, a eficienței cu care este redusă frecarea, relația (5) permite stabilirea masei moleculare a PAA ce urmează a fi hidrolizată și a gradului de hidroliză optim, astfel încît eficiența să fie maximă.

În tabelul 3 sînt date caracteristicile PAA hidrolizate, obținute în laborator, în instalație-pilot și străine, testate ca agenți de reducere a frecării: viscozitățile intrinseci $[\eta']$ în azotat de sodiu 1 N, la 30°C, gradul de hidroliză *GH*, viscozitățile intrinseci ale PAA nehidrolizate corespunzătoare, calculate cu relația (5), masele moleculare ale acestora și procedeul de obținere. Metodele de obținere a PAA în S.U.A. și Japonia nu sînt cunoscute. Relația a fost utilizată și pentru calcularea maselor moleculare ale PAA obținute prin copolimerizare. Relația (5) poate să nu fie corectă pentru ultimul procedeu de sinteză, din următoarele cauze:

— nu a fost verificată pentru grade de hidroliză așa de mari ca cele obținute prin copolimerizare;

— copolimerizarea poate conduce la o aranjare secvențială a unităților structurale de acid acrilic, pe cînd hidroliza conduce la o distribuție statistică și nu se pot obține grade de hidroliză peste 50%. Cu o oarecare eroare, în sensul că gradul de polimerizare este ceva mai mic decît cel rezultat din masa moleculară dată de relația (5), se poate aprecia lungimea catenelor PAA obținute prin copolimerizare.

Eficiențele PAA hidrolizate din tabelul 3 sînt reprezentate în figura 6. Comparații avînd în vedere masa moleculară a poliacrilamidei nehidrolizate corespunzătoare, gradul de hidroliză sau metoda de sinteză se pot face în puține cazuri, deoarece în puține situații variază numai un singur parametru. În cazul probelor 10 și 13, de exemplu, obținute prin copolimerizare și care au grade de hidroliză foarte apropiate, se observă că proba 13, cu masa moleculară de 1,83 ori mai mare, este cu mult mai eficientă, iar concentrația de eficiență maximă este de ~ 2 ori mai mică. Se pot compara, de asemenea, probele 7 și 14, care au același grad de hidroliză și mase moleculare $\overline{M}_v$ foarte apropiate, dar care sînt obținute prin metode diferite: proba 14, obținută prin copolimerizare, are eficiență cu mult mai mare, ceea ce confirmă ipoteza aranjării secvențiale a unor unități structurale de acid acrilic. În același sens pledează și eficiențele identice ale PAA 10 și 12, deși ultima are $\overline{M}_v$ de 1,78 ori mai mare; aici mai poate interveni, însă, și influența gradului de hidroliză, de peste 2 ori mai mare pentru PAA 10. PAA 15 (S.U.A.) are eficiență cu mult mai mare ca PAA 12, cu grad de hidroliză apropiat, obținută prin polimerizare în soluție și hidroliză, deși $\overline{M}_v$ este de numai 1,28 ori

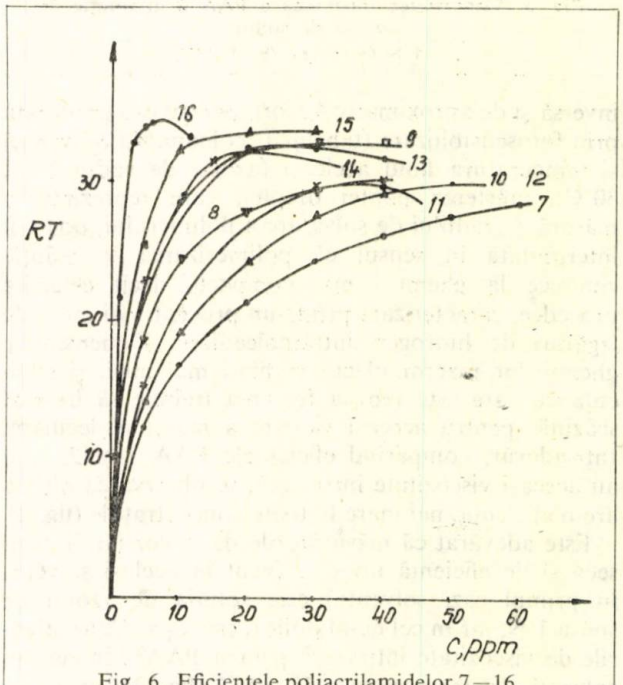


Fig. 6. Eficiențele poliacrilamidelor 7—16.

mai mare. Aceasta sugerează că PAA 15 este obținută printr-un alt procedeu, care conduce la o densitate mai mică (expansiune mai mare) a ghemurilor macromoleculare, sau conține adaosuri care măresc dimensiunea ghemului macromolecular.

PAA 16 (Japonia), care este cea mai eficientă, are $\overline{M}_v$ apropiată de a PAA 6, nehidrolizată. Eficiența ei este cu puțin mai ridicată decît a PAA-6 și ușor deplasată spre concentrații mai mici, ceea ce indică apropierea de limita maximă a eficienței în condițiile de curgere date.

PAA 9, 13 și 14 se apropie ca eficiență de PAA 15 (Pusher 700, S.U.A.).

Bibliografie

1. SELLIN, R. H. J., HOYT, J. W., POLLERT, J. și SCRIVENER, O., J. Hydraulic Res., **20**, 1982, p. 135.
2. KENIS, R. P., J. Appl. Polymer Sci., **15**, 1971, p. 607.
3. DIMONIE, M. V., BOGHINĂ, C. M., MARINESCU, N. N., MARINESCU, M. M., CINCU, C. I. și OPRESCU, C. G., Eur. Polymer J., **18**, 1982, p. 639.
4. WEBER, W. și FRITZ, W., Rheol. Acta, **3**, 1963, p. 34.
5. CHIHARU, O., KENSUKE, K., TOSHIO, Y., JUN, H. și AKIHISA, F., Reports on Progress in Polymer Phys. in Japan, **XX**, 1977, p. 5.
6. VÎLCU, R., LECA, M. și OLTEANU, M., Rev. Roumaine Chim., **23**, 1978, p. 1 171.
7. LECA, M. și LECA, A., Rev. Chim., (București) **35**, nr. 3, 1984, p. 221.
8. HARTMANN, JR., K. A., J. Phys. Chem., **70**, 1966, p. 270.
9. LUCK, W. A. P., „Infrared Overtone Region" în „Structure of Water and Aqueous Solutions", ed. Luck, W. A. P., Verlag Chemie, Physik Verlag, Weinheim, 1974, p. 279.

Intrat în redacție: 13.VIII.1984

recenzii

K. J. IVIN: Olefin Metathesis. **Metateza olefinelor.** Academic Press, London, New York, Paris, 1983, 399 pag.

Noțiunea de metateză pentru reacțiile de dublu schimb al olefinelor este relativ nouă și a fost introdusă în terminologia chimiei organice abia în anul 1967, cînd s-a înțeles că unele reacții de tip aparent diferit, cum ar fi sinteza stirenului din stilben și etilenă, polimerizarea cicloolefinelor cu deschidere de ciclu, sau formarea ciclohexenei și a etilenei din octadienă-1, 7, au la bază un schimb de atomi de carbon între două duble legături. Deși reacția menționată a stîrnit un viu interes al cercetătorilor — confirmat în mod elocvent prin faptul că, în lucrarea recenzată, bibliografia cuprinde 989 de trimiteri de literatură — și și-a găsit importante aplicații industriale ca, de exemplu, transformarea propilenei într-un amestec de etilenă și butenă-2, sau polimerizarea ciclooctenei cu deschidere de ciclu, cartea recenzată este prima monografie consacrată acestei teme de mare actualitate. De altfel, în scurta introducere, în care autorul descrie caracteristicile generale ale reacției de metateză, istoria descoperirii și dezvoltării acesteia, importanța elucidării mecanismului de reacție și a studiului echilibrelor și a stereoselectivității, sînt indicate lucrările de sinteză consacrate acestei teme, publicate între anii 1969 și 1982, ceea ce facilitează cunoașterea subiectului dezbătut. Reacția de metateză sau dublu schimb, care ar putea fi denumită și „transalchilidenare", este o reacție catalitică și următorul capitol conține o trecere în revistă privind sistemele catalitice utilizate, și anume, preponderent sisteme catalitice pe bază de metale de tranziție; în cazuri rare, aceste reacții pot fi catalizate de compuși ai aluminiului. O atenție deosebită se acordă catalizatorilor activați fotochimic.

Caracterul neobișnuit al reacției discutate, în care aparent o dublă legătură se rupe complet cu recombinarea fragmentelor formate, a stimulat aprofundarea cercetării mecanismului acestei reacții. În ultimii 10 ani, s-au acumulat o serie de date din diferite tipuri de reacții de metateză, care au determinat acceptarea mecanismului prin complecși ai metalelor cu carbene. Aceste aspecte sînt expuse detaliat în capitolul al 3-lea, urmat de un scurt capitol consacrat reacțiilor înrudite, în care apar ca intermediari complecși de acest fel, ca, de exemplu, sinteza de hidrocarburi după Fischer-Tropsch sau polimerizarea Ziegler-Natta.

În continuare, materialul este grupat după natura reactanților. Astfel, în capitolele al 5-lea și al 6-lea, se examinează reacțiile alfa-olefinelor, în primul rînd ale propilenei, datorită importanței industriale menționate, și ale etenelor 1,2-disubstituite cu substituenți aciclici. În capitolul al 7-lea, se descriu reacțiile de metateză a dienelor aciclice, în care cele două duble legături sînt separate cu una pînă la cinci sau șapte legături simple. Deși inițial s-a considerat că reacția de dublu schimb nu are loc în cazul moleculelor conținînd grupe funcționale, experiența ulterioară a demonstrat că anumiți catalizatori inițiază această reacție și pentru astfel de molecule; acestei probleme i se consacră capitolul al 8-lea, cu unele exemple și în capitolele 11—13. Capitolele al 9-lea și al 15-lea cuprind referiri la metateza între combinații aciclice diferite și, respectiv, între olefine ciclice și aciclice, un paragraf special fiind consacrat cineticii de reacție. Comportarea acetilenelor în reacția de metateză constituie subiectul capitolului al 10-lea. În continuare, se prezintă polimerizarea cu deschidere de ciclu, tratîndu-se aspecte generale, reacțiile alchenelor și polienelor monociclice, biciclice și triciclice, iar în capitolul al 14-lea copolimerizarea cicloalchenelor. În capitolul al 16-lea, este examinată degradarea polimerilor nesaturați prin reacția de dublu schimb intramolecular și intermolecular. Ultimul capitol scoate în evidență reacțiile de metateză utile, fie în sensul că oferă noi căi de sinteză a produselor cunoscute, fie că fac posibilă sinteza de produse noi, cu un accent deosebit asupra aplicațiilor în practică — curente și potențiale.

Pentru cititor este utilă atît includerea în carte, sub formă de anexă, a tabelului conținînd principalele lucrări în problema discutată, cît și a indexului de subiecte. Lucrarea recenzată poate fi recomandată ca prezentînd interes pentru cercuri largi de chimiști organicieni și anorganicieni, pentru specialiști în polimeri, tehnologi și, în general, pentru cei interesați în realizările noi ale chimiei organice.

TAMARA AMBRUȘ

VLADIMIR DODON
IULI N. SEHTER
MARCEL LUCA
TATIANA I. BOGDANOVA
RODICA POPESCU
NINA I. KOROH

Noi produse peliculare de protecţie anticorosivă

C.Z.: 626.197.7

Sînt prezentate rezultatele comportării în condiţii de laborator a unor produse noi de protecţie anticorosivă, care sînt elaborate pe bază de substanţe organice cu acţiune antioxidantă, anticorosivă, antirugină etc., dispersate într-un solvent. S-a stabilit mecanismul de acţiune şi interacţiune a produsului MOPL-1, component de bază al produselor MOPL-2 şi MOPL-3, prin aplicarea unor metode electrochimice de investigare.

The results of the behaviour, under laboratory conditions, of some new anticorrosive protection products, which are obtained from organic matters with antioxidant, anticorrosive, antirust, etc. action, dispersed in a solvent are presented. The action and interaction mechanism of the product MOPL-1, a basic component of the products MOPL-2 and MOPL-3, was established by applying some electrochemical methods of investigation.

Представлены результаты поведения в лабораторных условиях некоторых новых продуктов для защиты от коррозии, которые разработаны на основе органических веществ, обладающих действием против окисления, коррозии, ржавления и т.п., диспергированных в растворителе. Установлен механизм действия и взаимодействия продукта МОПЛ-1, основной компоненты продуктов МОПЛ-2 и МОПЛ-3, с применением электрохимических методов исследования.

Întrucît pierderile datorate coroziunii metalelor reprezintă sume importante din bugetul ţărilor, tot mai mulţi cercetători şi-au îndreptat eforturile în direcţia obţinerii unor produse cu acţiune anticorosivă. Astfel, ca rezultat al cercetărilor efectuate în comun în R. S. România şi U.R.S.S., de către specialişti de la I.C.I.T.P.R. (Ploieşti) şi VNII NP (Moscova), s-au elaborat tehnologiile de fabricare a unor produse peliculare de protecţie anticorosivă a suprafeţelor metalice (MOPL-1, MOPL-2, MOPL-3).

Produsul MOPL-2, conform caracteristicilor sale fizico-chimice, aparţine grupei produselor de protecţie de durată medie şi cu grosimea peliculei de 20÷25 mμ (ML-1), după clasificarea prezentată în [1]. În compoziţia acestuia intră, alături de produse organice cu acţiuni antioxidante, anticorosive, antirugină etc., şi un solvent, în proporţie de 48—58%, fapt pentru care viscozitatea produsului este relativ mică, iar valorile punctului de picurare sînt coborîte (55—60°C). După aplicarea produsului pe o suprafaţă metalică, urmată de evaporarea solventului, rezultă o peliculă subţire, cu consistenţa unei cerezine, avînd grosimea de 30 mμ. Produsul este destinat protecţiei anticorosive a suprafeţelor metalice de orice natură, a sudurilor etc. Acesta se mai utilizează cu succes, introdus sub presiune, în fante sau locurile greu accesibile ale caroseriei autovehiculelor.

Produsul MOPL-3 conţine o cantitate mai mică de solvent (41—45%), dar produsul de bază al acestuia prezintă valori mai ridicate ale punctului de picurare (121—150°C), datorită prezenţei în compoziţia lui a bitumului cu adaos de cauciuc. Produsul MOPL-3 se încadrează în grupa produselor de protecţie îndelungată şi cu grosimea peliculei de 100÷400 mμ [D-1], conform clasificării prezentate în [1].

O caracteristică pentru produsele MOPL-2 şi MOPL-3 o constituie prezenţa în compoziţia acestora a inhibitorului MOPL-1.

Raportul optim al componenţilor ce alcătuiesc produsele MOPL-2 şi MOPL-3 a fost ales în urma utilizării sistemului de modelare şi optimizare a proprietăţilor produselor peliculare de protecţie. În acelaşi timp, s-a putut estima durata de protecţie împotriva coroziunii [2].

Proprietăţile fizico-chimice ale produselor elaborate, care au fost determinate utilizînd un complex de metode electrochimice şi fizico-chimice [3—5], sînt prezentate în tabelul 1.

Aprecierea eficacităţii acţiunii de protecţie anticorosivă a produselor MOPL-2 şi MOPL-3 s-a efectuat prin utilizarea metodelor selecţionate de

Ing. VLADIMIR DODON, dr. ing. MARCEL LUCA şi ing. RODICA POPESCU Institutul de Cercetări Inginerie Tehnologică şi Proiectare pentru Rafinării-Ploieşti.
Dr. doc. ing. IULI NAUMOVICI SEHTER, dr. ing. TATIANA IVANOVNA BOGDANOVA şi dr. ing. NINA IVANOVNA KOROH, VNII NP-Moscova.

Tabelul 1

PROPRIETĂȚILE FIZICO-CHIMICE ALE PRODUSELOR DE PROTECȚIE PELICULARĂ MOPL-2 ȘI MOPL-3.

Caracteristici	MOPL-2 T-2* Movil** MOPL-3 T — 3*				
	Grupa ML-1			Grupa D-2	
	conservarea suprafețelor metalice interioare de tipul microfantelor, sudurilor			conservarea suprafețelor metalice exterioare inclusiv a acelora supuse uzurii prin abraziune	
Cantitatea de solvent, 4% masă	52	48	58	45	41
Grosimea peliculei, mμ	30	35	31	115	220
Viscozitatea după V.Z.-4, S	20	20	18	200	250
Punctul de picurare al substanței active, °C	66	55	62	150	121
Timpul de îndepărtare a apei de pe suprafața metalică, min	13	8	10	10	6
Timpul de uscare totală a peliculei, h	24	24	24	24	24

*** Produse analoage (S.U.A., Suedia' U.R.S.S.).

specialiștii români și sovietici [6]. Rezultatele obținute sînt prezentate în tabelele 2—5, comparativ cu unele produse omoloage indigene și din import.

În urma analizei acestor rezultate, se constată că produsele grupei ML-1 se remarcă prin proprietățile bune de suprafață (curgere, îmbibarea piliturii de Fe_2O_3 și înălțimea la care se ridică produsul într-o fantă). Produsele din grupa D-1 formează pelicule groase; de aceea, se caracterizează prin valori ridicate ale rezistenței ΔR și valori mai mici ale capacității de dispersie ΔC, în funcție de frecvența curentului alternativ. Acest lucru demonstrează că peliculele respective au proprietăți izolatoare bune, precum și capacitatea de a rezista un timp îndelungat pe suprafețe metalice, fără a permite electrolitului să pătrundă prin ele.

De asemenea, se remarcă faptul că ambele grupe de produse de protecție peliculară au o valoare ridicată a rezistenței totale, precum și a rezistenței de polarizare a peliculei. Aceasta imprimă peliculelor proprietăți de izolare bune și determină apariția proceselor absorbție—chemosorbție între suprafața metalică și inhibitorii utilizați în compoziția produselor peliculare de protecție MOPL-2 și MOPL-3.

Tabelul 2

PROPRIETĂȚILE DE SUPRAFAȚĂ ȘI ADSORBȚIE—CHEMOSORBȚIE ALE PRODUSELOR MOPL-2 și MOPL-3.

Caracteristici	ML—1			D—1	
	MOPL-2	T-2	Movil	MOPL-3	T-3
Curgere, mm	28	30	30	16	10
Îmbibarea piliturii de Fe_2O_3, mm	6,0	1,5	8,0	1	1
Înălțimea ridicării în fantă, mm	50	30	65,0	9	11
Rezistența totală a peliculei R-total, $10^4\ \Omega \cdot cm^2$	6,25	1,1	2,6	10	8
Rezistența de polarizare a peliculei R_{pol}, $10^4\ \Omega \cdot cm^2$	2,0	0,5	1,0	0,4	0,7
Rezistența ohmică relativă, (ROR), %	99,9	93,0	93,4	91,9	96,9
Caracteristica capacitate ohmică (metoda „impedanță")					
Rf = 1000 Hz; $10^3\ \Omega \cdot cm^2$	115,6	11,0	26,0	1 350,0	2 880,0
Cf = 1000 Hz; 10^{-4} mkø/cm²	5,5	200,0	70,0	45,0	10,0
Rf = 10,5 — 10 kHz, 10^3 cm²	195,7	14,6	36,9	2 100,0	3 060
Cf = 0,5 — 20 kHz 10^{-4} mkø/cm²	3,6	290	80	55,0	2

Tabelul 3

PROPRIETĂȚILE PRODUSELOR MOPL-2 și MOPL-3 ÎN SISTEMUL „METAL—ELECTROLIT — PRODUS PELICULAR DE PROTECȚIE"

Proprietăți	ML—1			D—1	
	MOPL-2	T-2	Movil	MOPL-3	T-3
Tensiunea specifică la interfață cu apa (diluat în benzină 1:1 vol.) MN	12,2	8,2	4	21,1	29,0
Îndepărtarea HBr, Sc. 4, 10 h	0,5	0	0	Nu se determină	
Îndepărtarea NaCl:					
dp, mm	20	28	30	Nu se determină	
de, mm	25	32	37		
Coroziunea epruvetelor din oțel marca OL 40,%	0,2	0,2	0,2	—	—
Îndepărtarea apei					
d_1, mm	130	90	80	30	15
d_2, mm	130	90	80	30	15
d_3, mm	130	90	80	30	15

Tabelul 4

PROPRIETĂȚILE DE PROTECȚIE ALE PRODUSELOR MOPL-2 ȘI MOPL-3.

Caracteristici	ML—1			D—1	
	MOPL-2	T-2	Movil	MOPL-3	T-3
Suprafața epruvetei din oțel marca OL 40 afectată de coroziune, :					
— ceață salină, 300 h	0	0	2,5	0	0
— anhidridă sulfurică					
48 h	0	100	0,0	0	0
200 h	5	100	10,0	0	0
— apă de mare, 300 h	0	0	0,0	0	0
600 h	0	0	0,0	0	0

Rezultatele prezentate în tabelul 3 scot în evidență faptul că produsele din grupa ML-1, a căror tensiune superficială σ_{u-A} nu depășește valoarea de 12,2 MN/m, posedă proprietăți de suprafață bune, la limita de separare cu apă. În schimb, produsele din grupa D-1 au valori $\sigma_{u-A} > 20$ MN/m.

Tabelul 5

EFICACITATEA ACȚIUNII DE PROTECȚIE A PRODUSELOR MOPL-2 T-3 LA ACȚIUNEA PRECIPITAȚIILOR ATMOSFERICE ȘI PARTICULELOR ABRAZIVE

Caracteristici	MOPL-3	T-3
Stabilitatea la acțiunea ploii		
120 h	0	3
240 h	0,5	—
Stabilitatea la abraziune după metoda „TONER"		
— deplasarea sumară a potențialului după 5' menținere în soluție detergentă ($\Delta\varphi_1$), MV	30	590
— deplasarea sumară a potențialului după 15' rotație în soluție detergentă ($\Delta\varphi_2$), MV	20	190
— % suprafață de peliculă distrusă după 15' rotire în nisip de cuarț abraziv	0	0,5
— deplasarea sumară a potențialului după testarea la stabilitatea la abraziune ($\Delta\varphi_3$), MV	20	90

Produsele MOPL-2, T-2 și Movil posedă proprietăți ridicate de îndepărtare a electroliților.

Comportarea produselor MOPL-2, MOPL-3 și T-3 în medii corosive este bună (tabelul 4).

Suplimentar, la produsele de protecție din grupa D-1 s-au testat rezistența la interacțiunea precipitațiilor atmosferice (camera de climatizare) și stabilitatea la abraziune (metoda Toner) [6].

Din analiza datelor prezentate în tabelul 5, rezultă că produsele MOPL-3 și T-3 rezistă la acțiunea abrazivă a precipitațiilor atmosferice și particulelor agresive de nisip. De remarcat faptul că pelicula formată nu se distruge, deși a fost supusă timp de 15 min acțiunii abrazive a particulelor de nisip de cuarț.

De asemenea, s-a căutat să se stabilească mecanismul de acțiune a produsului MOPL-1, component de bază al produselor MOPL-2 și MOPL-3. Studiile s-au efectuat cu ajutorul aparatului ISK-101, cu care s-a determinat dependența forței rezultate a curentului în cazul protecției contra electroliților (surse bifilare), testînd un ulei parafinos cu viscozitatea de 6°E/50°C, aditivat cu 5% masă component activ reprezentînd diferiți inhibitori. Pentru aceasta, electrozii din oțel 60 se curăță, se degresează cu benzină și se mențin în soluția destinată studiului timp de 1,5 h, la temperatura dată, după care cantitatea excedentară de ulei, la temperatura dată, se îndepărtează. Electrodul se imersează într-o soluție de NaCl 0,5 N. Se efectuează măsurarea variației curentului în intervalul de temperatură de 10—80°C. Drept curent al coroziunii s-a luat la temperatura dată valoarea medie a cinci determinări paralele, după stabilirea regimului staționar. Astfel, s-a calculat coeficientul de frînare a procesului (γ) ca raport al curenților în cazul electrozilor protejați și neprotejați. Rezultatele obținute sînt prezentate în figura 1 și tabelul 6.

După cum se știe, curenții anodic (*Ia*), catodic (*Ic*) și cel rezultat în cazul unor condiții asemănătoare de exploatare depind de temperatură [7], conform relațiilor:

$$Ia = K_1 \exp\left(-\frac{Ea}{RT}\right) \quad (1)$$

$$Ic = K_2\, C \exp\left(-\frac{Ec}{RT}\right) \quad (2)$$

unde:

K_1 și K_2 sînt constante;
Ia și *Ic* — curenții anodici și catodici ai reacțiilor respective;
Ea și *Ec* — energiile de activare;
R — constanta universală a gazelor;
T — temperatura absolută;
C — activitatea sau concentrația substanțelor care reacționează în stratul lichid, care face contact direct cu suprafața.

Drept criteriu de realizare a ecuațiilor lui Arrhenius este linearitatea funcției $\lg I = f(1/T)$.

După cum se observă din figura 1, în cadrul unor anumite segmente de la 10° pînă la o temepratură determinată pentru fiecare inhibitor (*Td*), această funcție lineară se verifică. Eficacitatea inhibitorilor

Tabelul 6

PARAMETRII DE PROTECȚIE A OȚELULUI MARCA 60 CU INHIBITORI DE COROZIUNE SOLUBILI ÎN ULEI

Parametrii de protecție a oțelului marca 60	Ulei AS—6	Ulei AS-6 + 5% masă inhibitor			
		sulfonat de calciu	component 1	component 2	MOPL-1
Coeficientul de frînare la temperatura, °C:					
10	1,00	142,80	2,88	8,66	166, 0
20	1,00	79,40	2,02	5,96	69,80
30	1,00	47,22	1,86	4,12	26,25
40	1,00	32,40	1,64	2,71	17,20
50	1,00	19,00	1,37	2,17	12,20
60	1,00	19,80	1,98	1,58	5,50
70	1,00	24,00	2,63	1,89	3,06
80	1,00	56,10	7,20	2,48	13,70
Energia de activare *E*, kJ/mol	23,1	65,90	43,40	53,8	82,00
Variația-standard a entalpiei ΔH^0, kJ/mol	—	—40,5	—28,50	—34,0	—73,20
Variația-standard a entalpiei ΔS^0, J/mol	—	76,8	—74,40	—75,0	—194,3
Variația-standard a potențialului izotermic ΔZ^0, kJ/mol.	—	14,6	—6,00	—8,7	—15,3
Temperatura critică, TK, °C	—	50	50	60	70

scade în ordinea: sulfonat de calciu suprabazic > > MOPL-1 > component 2 > component 1.

Se poate presupune că, în limita de temperatură de la 10°C — *Td*, se stabileşte un echilibru dinamic al procesului absorbţie — desorbţie. În cazul ridicării temperaturii, echilibrul se deplasează în direcţia desorbţiei, ceea ce natural conduce la mărirea vitezei procesului. La o valoare mai mare de *Td*, coroziunea se micşorează şi este evidentă o abatere de la linearitatea graficului lui Arrhenius, fapt care este legat de mecanismul chemosorbţiei de protecţie.

În domeniul linear al segmentelor, valorile curentului rezultat, cît şi cele ale energiei de activare depind de următorii factori: creşterea temperaturii (care conduce la intensificarea procesului de chemosorbţie a inhibitorilor), viscozitatea uleiului, grosimea peliculei.

Dacă se va admite că în domeniul sectoarelor lineare curentul rezultat şi energia de activare sînt legate de gradul de ecranare a energiei suprafeţei electrodului şi depind de ecuaţia de adsorbţie a lui Langumuir, atunci se poate accepta că şi coeficientul de frînare (γ) este legat de variaţia energiei de activare (ΔE°), adică de variaţia-standard a potenţialului izobar-izotermic, de variaţia-standard a entalpiei (ΔH^0) şi entropiei (ΔS^0) ale procesului [8]:

$$\gamma - 1 = C_{ezp}\left(\frac{\Delta E^0}{RT}\right) \tag{3}$$

$$\lg(\gamma - 1) = \lg C + \frac{\Delta S}{4{,}576} - \frac{\Delta H^0}{4{,}576} \cdot \frac{1}{T} \tag{4}$$

în care: γ este coeficientul de frînare şi C — concentraţia la echilibru.

În tabelul 6 sînt prezentate valorile coeficientului de frînare.

În funcţie de tangenta unghiului dreptei $\lg(\gamma - 1) = f(1/T)$ se determină ΔH^0, apoi, cu ajutorul formulelor (3) şi (4), se calculează valorile ΔE^0 şi ΔS^0. Dacă se admite că $C = 1$, eroarea este nesemnificativă [9].

Analiza rezultatelor obţinute arată că, în funcţie de energia de activare, inhibitorii de coroziune studiaţi se clasifică astfel: MOPL-1 > sulfonat de calciu suprabazic > component 2 > component 1 > ulei SA-6. Referitor la inhibitorul MOPL-1 obţinut pe baza componenţilor 1 şi 2, se observă o variaţie neaditivă a proprietăţilor, fapt care demonstrează existenţa sinergismului între componenţii 1 şi 2.

Această interacţiune a componenţilor cu suprafaţa metalului este exotermă. Micşorarea valorii energiei libere în proces indică independenţa procesului de interacţiunea inhibitorilor cu metalul.

Rezultatele studiilor efectuate arată că produsul de protecţie peliculară MOPL-2 se caracterizează prin:

— capacitatea de îndepărtare a apei şi a electrolitului agresiv de pe suprafeţele metalice, mai ales de pe suprafeţele greu accesibile;

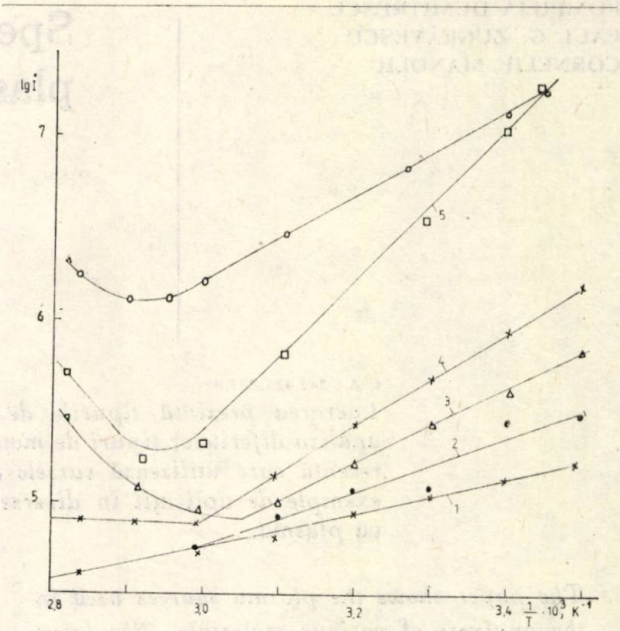


Fig. 1. Variaţia curentului de coroziune a oţelului 60 în funcţie de temperatură:
1 — fără ulei; *2* — A-S-6; *3* — component 1; *4* — component 2; *5* — MOPL-1; *6* — sulfonat suprabazic de calciu.

— nivelul ridicat al capacităţii de pătrundere şi îmbibare. Produsul MOPL-2 se recomandă a fi utilizat cu succes pentru conservarea sudurilor, rosturilor fisurilor, fantelor, respectiv la protecţia anticorosivă a caroseriei autovehiculelor în interior.

Produsul MOPL-3 se remarcă prin:

— nivelul ridicat al proprietăţilor de protecţie;

— rezistenţa faţă de precipitaţiile atmosferice şi acţiunea particulelor abrazive.

Produsul MOPL-3 se recomandă pentru conservarea obiectelor metalice care sînt păstrate sub cerul liber, a utilajelor agricole şi a suprafeţelor supuse uzurii abrazive (podeaua caroseriei autovehiculelor, sub aripi etc.)

Bibliografie

1. SEHTER, I. N., SKOLNIKOV, V. M., BOGDANOVA, T. I. şi MILOVANOV, V. D., „Raboce — conservationiie smozocinie materialî", „Himia", Moscova, 1979, p. 254.
2. KALININA, E. V., LAPIGA, A. G., TURISCEVA, R. A. şi HURGHIN, I. I. Coroziunea şi protecţia industriei de gaze, nr. 9, 1980, p. 17.
3. SEHTER, I. N. şi KREIN, S. E., „Poverhostno Aktivnie Vescestva iz neftionogo sirie, „Himia", Moscova, 1971, p. 478.
4. DODON, V., POPESCU R., LUCA, M., SEHTER, I. N. şi BOGDANOVA, T. I., Rev. Chim. (Bucureşti), 34 nr. 1. 1983, p. 52.
5. RÎBAK, B. M., „Analiz nefti i neftiproductov" M. Gos. naucno tehn. izd. neftianoi i gorno-toplivnoi literaturî, 1962, p. 888.
6. KONSTANTINOV, E. A., SEHTER, I. N. şi BOGDANOVA, T. I., „Himia i tehnologhia topliv i masel", 1977, nr. 12, p. 54.
7. SKORCELLETTI, V. V., „Teoreticeskaia electrokimia, L" Goshimizdat, Moscova, 1959, p. 608.
8. DAMASKIN, B. B., PETRII, O. A. şi BATROKOV, V. V. „Adsorbţia organiceskin soedinenii na electrodah", Nauka, Moscova, 1968, p. 333.
9. KUZNEŢOV, V. A., POLIAKOV, S. G. şi KOTLOV, I. G. „Zaşcita metallov" XV, nr. 2. 1979, p. 194.

Intrat în redacţie: 14.V.1984

POMPILIA DUMITRESCU
PAUL G. ZUGRĂVESCU
CORNELIU MANOLIU

Spectrometrie de emisie în plasmă

C.Z.: 543.423:533.9

Lucrarea prezintă tipurile de sursă cu plasmă utilizate pentru analiza diferitelor tipuri de materiale. Se prezintă aparatura cea mai recentă care utilizează sursele de emisie cu plasmă. Se dau cîteva exemple de aplicații în diverse domenii folosind tehnica de emisie cu plasmă.

The paper shows the plasma sources used in the analysis of various materials. The latest achievements in instruments using plasma emission sources and several typical examples in various domains, using plasma emissions are given.

В работе представлены типы источников с плазмой, используемые для анализа различных видов материалов. Представлена новейшая аппаратура, в которой используются источники излучения с плазмой. Приводятся примеры применения в различных областях с использованием техники излучения с плазмой.

În ultimul timp, pe plan mondial, s-au înregistrat succese tot mai mari în tehnica și practica spectroscopiei de emisie cu plasmă, deschizînd noi posibilități, unice chiar, în rezolvarea unor probleme spectrale și respectiv a unor probleme analitice [1].

Acest lucru este confirmat de cele peste 600—700 de sisteme cu plasmă existente în instituții de mare prestigiu, cum sînt Biroul Național de Standarde (NBS-S.U.A.), Corporația Aerospațială, Centrul de Cercetări Nucleare, Institutul de Științe Geologice ș.a. Numărul aplicațiilor este tot atît de mare: analiza probelor geologice, a aliajelor feroase și neferoase, a metalelor prețioase și pămînturilor rare, sedimentelor marine, probelor chimice; de fapt, aproape orice material ce poate fi adus în soluție poate fi analizat, pentru un număr mare de elemente, prin spectrometria de emisie cu plasmă [2—4].

Configurația tipică a unui spectrometru de emisie cu plasmă este prezentată în figura 1.

Plasma, așa cum se știe, este definită ca un gaz în care un număr semnificativ (2—3%) din atomii lui, sînt în stare ionizată, făcînd gazul să fie conductibil electric. Pe lîngă ioni, plasma conține același număr de electroni, particule neutre, conducînd la un mediu neutru din punct de vedere electric. În plasmă, energiile cinetice medii ale electronilor sînt relativ mari și oscilează după natura gazului și condițiile descărcării, conducînd la temperaturi de la 15 000 la 17 000 K.

Astfel, plasma reprezintă un amestec de două gaze, unul atomic și unul electronic, fiecare dintre ele fiind separat în stare de echilibru și caracterizat prin temperatură proprie. Plasma corespunzătoare unor temperaturi $T > 10^5$ K se numește plasmă fierbinte (este cazul plasmelor termonucleare), iar plasma care se obține în descărcările electrice obișnuite, în gazele rarefiate, este numită plasmă rece. În acest caz, se ating temperaturi cuprinse între 10^3 și 10^4 K, respectiv 7 000—10 000°C. Este cazul spectroscopiei de emisie cu plasmă. Gazul utilizat este, de regulă, argonul, care poate fi ionizat de un cîmp electric generat de un curent continuu; este cazul cunoscut sub denumirea de plasmă în curent continuu (DCP — direct current plasma) sau de curent cuplat inductiv la o sursă de radiofrecvență, cunoscut sub denumirea de plasmă cuplată inductiv (ICP — inductively coupled plasma). Se mai cunoaște și cazul obținerii plasmei prin intermediul microundelor de putere scăzută, cu aplicații frecvente la analiza cromatografică [2, 5, 6].

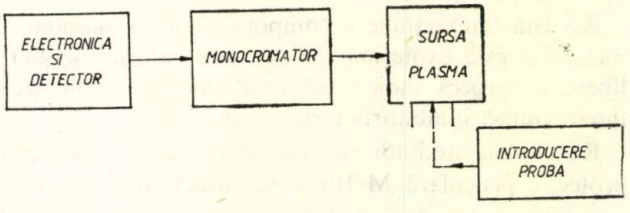
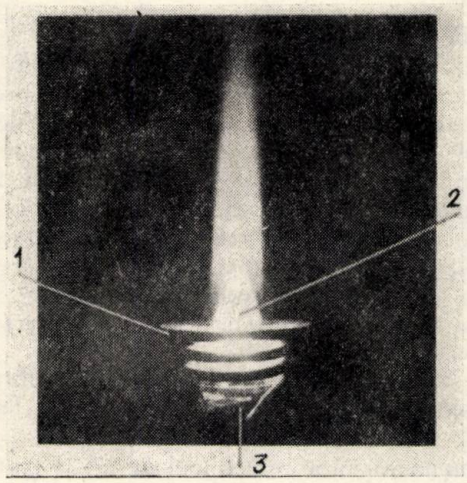
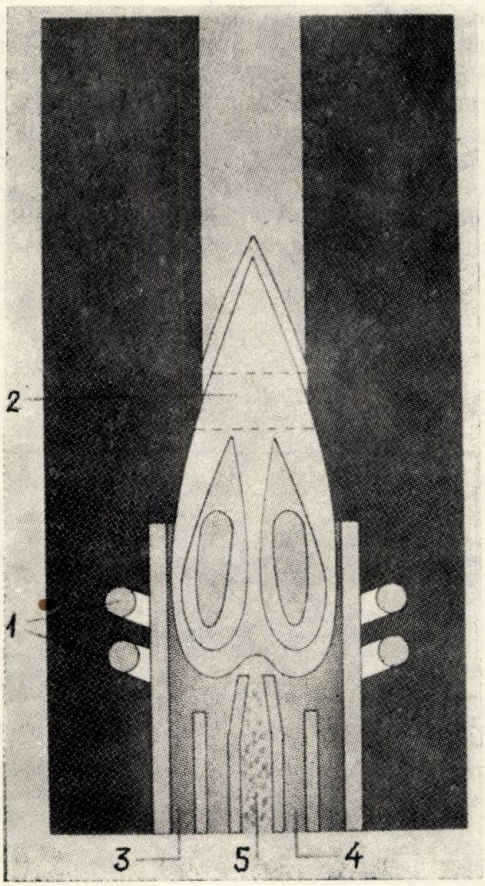


Fig. 1. Configurația unui spectrometru de emisie în plasmă.

Dr. chim. POMPILIA DUMITRESCU, Institutul de Cercetare, Inginerie Tehnologică, Proiectare și Producție pentru Industria Anorganică și Metale Neferoase—București.
Dr. chim. PAUL G. ZUGRĂVESCU, Ministerul Industriei Chimice—București.
Dr. chim. CORNELIU MANOLIU, Institutul de Cercetări Inginerie Tehnologică și Proiectare pentru Rafinării—Ploiești.



a



b

Fig. 2:
a. Sursa ICP (vedere din față):
1 — bobina de inducție; *2* — zona de observație; *3* — tub de cuarț.
b. Sursa ICP (detaliu):
1 — bobina de inducție; *2* — zona de observație; *3* — gaz de răcire; *4* — plasma de gaz; *5* — proba + gaz.

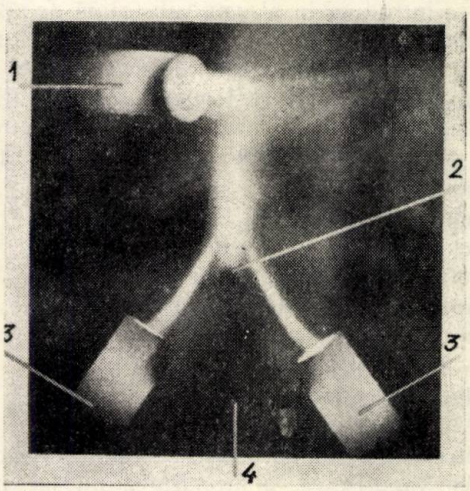
Articolul se va referi la sursele de plasmă de tip ICP și DCP fiind cele mai larg răspîndite.

Plasma cuplată inductiv (ICP) este o sursă de excitare utilizată frecvent la aparatele de emisie cu plasmă ale firmelor comerciale ARL, Beckman, Perkin-Elmer. Figura 2 (*a* și *b*) prezintă o asemenea sursă [10].

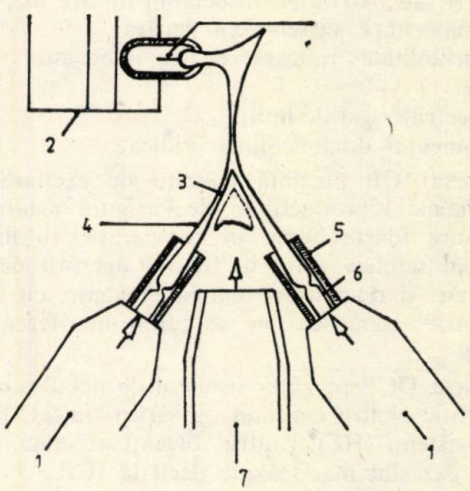
Se remarcă o formă de arzător confecționat din cuarț, format din 3 tuburi concentrice: prin cel central se introduce aerosolul soluției de analizat, prin următorul, gazul ce asigură formarea plasmei, iar prin al treilea, același gaz care răcește pereții arzătorului, protejînd plasma. Plasma este creată de un debit de gaz inert, de regulă, argonul, a cărui ionizare este cauzată de o descărcare printr-o bobină de inducție aflată la baza tubului de cuarț, cuplată la un generator de radiofrecvență.

Debitele de gaz utilizate sînt: pentru gazul de răcire — 15—20 l/min; pentru gazul plasmei 1—2 l/min, iar pentru aerosolul soluției de analizat 1 l/min. Argonul utilizat trebuie să fie de puritate 99,999%. Pentru generatorul de radiofrecvență se utilizează curent trifazic.

Plasma în curent continuu (DCP) este mai puțin răspîndită și este patentată de firma Beckman. În figura 3 (*a* și *b*) se prezintă o asemenea sursă [8].



a



b

Fig. 3:
a. Sursa DCP (vedere din față):
1 — catod; *2* — zona de excitare; *3* — anod; *4* — introducerea probei.
b. Sursa DCP (detaliu):
1 — anod; *2* — catod; *3* — zona de excitare; *4* — coloana de plasmă; *5* — tub de ceramică; *6* — electrod; *7* — probă + argon.

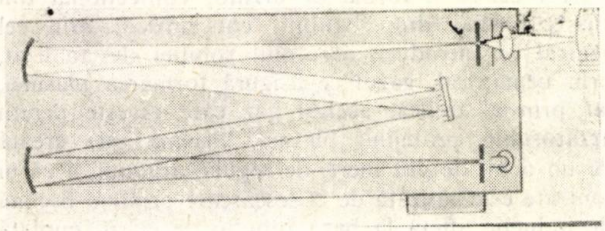


Fig. 4. Monocromator, diagrama optică.

Se observă că acest tip de sursă conține trei electrozi, unul care este catodul, construit din wolfram, și doi anozi, construiți din grafit pirolitic. Plasma este creată, ca și în cazul ICP, de un debit de gaz inert, argonul, a cărui ionizare este cauzată în acest caz de o descărcare în arc, de înaltă tensiune, în curent continuu, la 220 V.

Cînd jetul de plasmă se formează, acesta curge printr-un tub de ceramică care înconjoară electrozii. Proba se introduce în plasmă sub formă de aerosoli, prin tubul de introducere, în curent de gaz, care este tot argonul. De notat că zona de excitare este localizată sub plasmă continuă, temperatura realizată fiind de 6 000—7 000°C. Din cauza consumării electrozilor, spațiul dintre electrozi trebuie permanent ajustat.

Debitele de gaz utilizate sînt:

— pentru electrozi 1—2 l/min.;

— pentru nebulizare 5—6 l/min.

Puritatea argonului este aceeași, 99,999%.

Comparînd cele două tipuri de surse, se poate observa că:

1. În ambele cazuri se obține:

— plasma electronică;

— temperaturi înalte (7 000—8 000°C);

— interferențe chimice și de ionizare scăzute, deoarece vaporizarea și atomizarea au loc într-un mediu inert (argon), astfel că formarea unor compuși refractari sau oxizi greu disociabili nu are loc, ca în cazul majorității surselor cu flacără;

— sensibilitate ridicată pentru elemente refractare;

— spectru bogat de linii;

— domeniul dinamic liniar ridicat.

2. Sursa ICP prezintă condiții de excitare care par să fie mai reproductibile, deci asigură o stabilitate în operare foarte bună, în comparație cu flacăra, arcul sau scînteia, care în timpul operării necesită reetalonări și reverificări mai îndelungate, cu soluții etalon. De asemenea nu se obțin interferențe cu alcaliile.

3. Sursa DCP prezintă sistemul de nebulizare mai puțin critic pentru conținut de săruri ridicat, pentru acizi rezistenți (HF), pentru solvenți organici. Debitele de gaz sînt mai scăzute decît la ICP.

Deci, în ceea ce privește performanța celor două surse, se poate spune că sursa ICP prezintă rezultate bune în soluții apoase. Este mai stabilă și, deci, mai reproductibilă.

Sursa DCP, pe de altă parte, este mult mai des folosită pentru probe de rutină și de o natură care nu este tolerată de ICP, cum ar fi soluțiile organice.

Problema majoră care se pune în ambele cazuri este că, datorită temperaturii ridicate și unui grad mare de excitare, spectrul este extrem de bogat, corespunzător ionilor și atomilor.

Datorită unui astfel de spectru de linii, există posibilitatea interferențelor spectrale care afectează intensitatea liniilor spectrale care interesează și, respectiv, valoarea finală a acesteia. Prin urmare, necesitatea majoră pentru monocromatorul folosit este aceea de a separa liniile care interesează.

Monocromatoarele cu rezoluție spectrală ridicată sînt însoțite de calculatoare cu programe pentru corecția interferențelor spectrale. În multe cazuri, cele mai bune linii care interesează sînt evitate datorită interferențelor.

Monocromatorul convențional utilizat pentru dispersia semnalului de emisie este prezentat în figura 4 [10, 11].

Un monocromator care diferă de aceasta este cel prezentat în figura 5, existent la aparatele de la firma Beckman [8, 9]. Se observă că acesta este format dintr-o combinare a unei rețele de difracție cu o prismă care permite prezentarea în două dimensiuni a paternului spectral, ceea ce duce la o putere de rezolvare și dispersie crescute cu un factor între 10 și 100. Rețeaua folosită este o rețea de difracție plană [8, 9].

Figura 6 prezintă secțiunea transversală a rețelei în care unghiul de incidență este aproximativ egal cu cel de difracție, de 63°26′. Rețeaua este configurată să lucreze în aranjamentul Littrow după ecuația:

$$m\lambda = 2\ a\ \sin\ \beta$$

sau:

$$m\lambda = 2\ t \qquad (1)$$

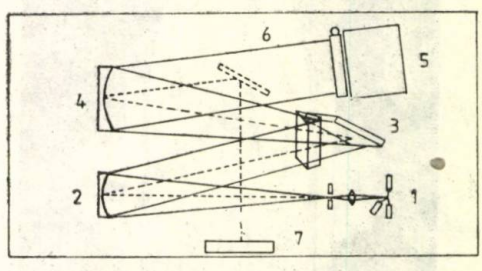


Fig. 5. Monocromator cu rețea tip „echelle"-diagrama optică:

1 — echipamentul fotografic; *2* — oglinda principală de colimare; *3* — rețeaua „echelle"; *4* — oglinda de focalizare; *5* — detector; *6* — oglindă.

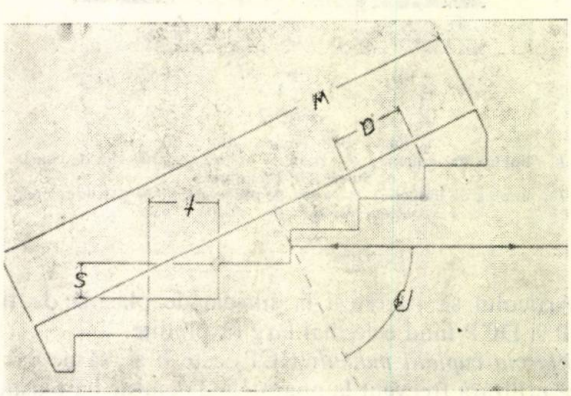


Fig. 6. Secțiunea transversală a unei rețele de difracție.

în care:

t este lățimea unei trepte de rețea;

m — ordinul de rețea;

a — constanta de rețea (respectiv distanța dintre două zgîrieturi succesive);

— lungimea de undă difractată;

— unghiul de difracție față de normală la rețea.

Dispersia pentru o astfel de configurație este:

$$\frac{d\beta}{d\lambda} = \frac{2 \tan \beta}{\lambda} \qquad (2)$$

$$\tan \beta = \frac{t}{s} \qquad (3)$$

în care:

t este lățimea zgîrieturii;

s — înălțimea zgîrieturii.

Deci, este clar din această ecuație că dispersia la o lungime de undă dată este strict o funcție de tan β. Folosirea unghiurilor ridicate de difracție va duce direct la creșterea dispersiei. Se folosesc unghiuri ale rețelei de 63°26′, 75°56′ și 78°41′. Rezoluția teoretică a unei astfel de rețele este aceeași ca și rețeaua de difracție clasică:

$$R = m N \qquad (4)$$

în care:

m este ordinul de rețea;

N — numărul total de linii iluminate.

Cunoscînd lățimea rețelei W, ecuația (4) devine:

$$R = \frac{W(\sin \alpha \pm \sin \beta)}{\lambda} \qquad (5)$$

în care:

α este unghiul razei incidente față de normala la rețea;

Semnul (+) semnifică că β este de aceeași mărime cu normala, iar (—) este opus față de normală.

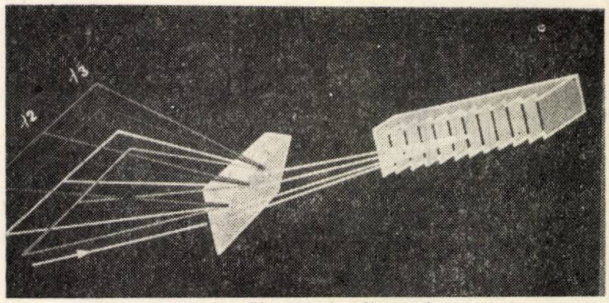


Fig. 7. Sistem de dispersie.

Este semnificativ de notat că pentru un set de unghiuri date și pentru o constantă de rețea — a — ecuația (5) este satisfăcută pentru lungimi de undă diferite.

Se cunosc sisteme cu rețele care au imaginea fantei spectrale ce corespunde la lungimea de undă care coincide cu ordinea succesivă 1, 2, 3 (λ/1; λ/2; λ/3).

Problema dificilă este că ordinele succesive se pot suprapune; de aceea, se folosesc sisteme de filtrare sau dispersie transversală. În cazul monocromatorului prezentat, utilizat la instrumentele firmei Beckman, sistemul de dispersie transversală este o prismă plasată în unghi drept față de rețea, așa cum se arată în figura 7.

Lumina vine de la o oglindă colimatoare principală, trece printr-o prismă, este difractată prin rețea și trece înapoi prin prismă la focarul oglinzii. Lumina difractată este trecută prin prismă, care este plasată astfel ca dispersia ei să fie de 90° față de rețea, în scopul separării ordinelor. Rezultatul este un spectru compact în două dimensiuni, cu ordinele pe verticală, iar lungimile de undă dispersate orizontal în cadrul ordinelor [9].

Avantajul major al schemei prismă/rețea îl constituie dispersia și rezoluția de 7—10 ori mai bună decît în cazul altor monocromatoare competitive

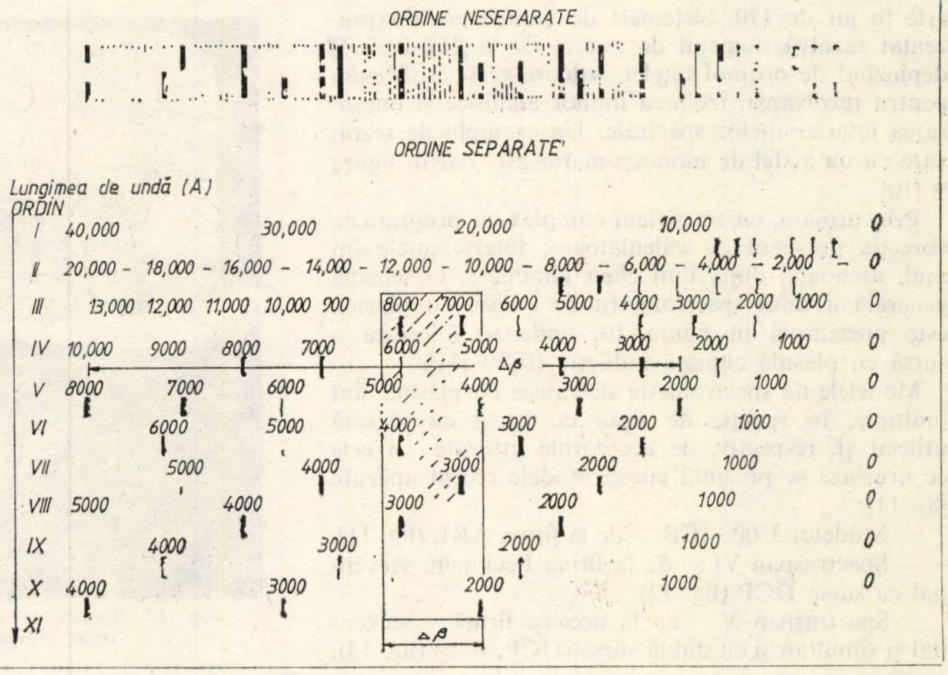


Fig. 8. Diagrama ordinelor separate.

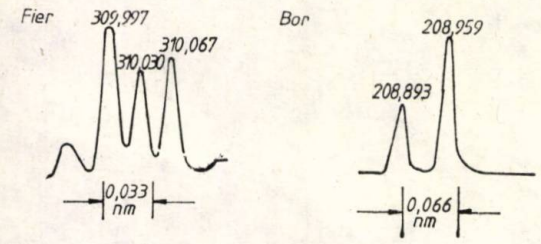


Fig. 9. Rezolvarea liniilor de emisie ale Fe şi B.

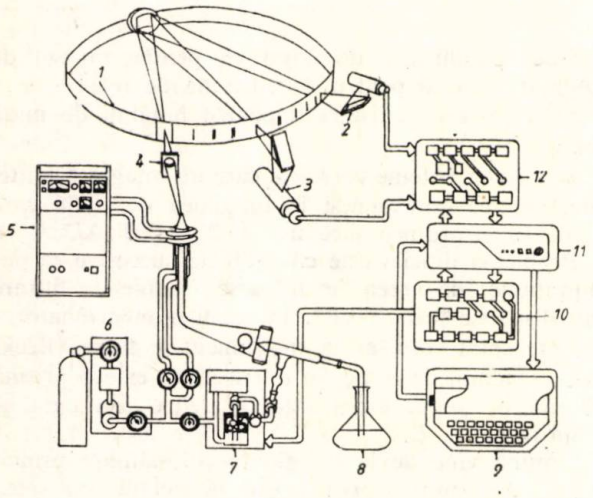


Fig. 10. Schema generală a unui spectrometru de emisie în plasmă:

1 — reţea de difracţie concavă; *2* — sistemul optic secundar; *3* — detector (fotomultiplicator); *4* — fantă primară; *5* — generator de radiofrecvenţă; *6* — regulator de debit de gaz; *7* — condiţionarea gazului cu proba; *8* — introducerea probei; *9* — terminal analitic; *10* — control electronic; *11* — minicomputer; *12* — măsurători electronice.

(domeniul de dispersie de la 0,06 nm/mm în UV, pînă la 0,24 nm/mm în IR, iar rezoluţia de la $1{,}5 \cdot 10^{-3}$ nm în UV, pînă la $6 \cdot 10^{-2}$ nm în IR).

Calcule mai recente determină puterea minimă de rezolvare a unui monocromator pentru emisie, care este în jur de 170. Sistemele de monocromator prezentat rezolvă domenii de putere de la 219 la 895, depinzînd de ordinul reţelei, valoare certă, suficientă pentru rezolvarea, izolarea liniilor analitice şi micşorarea interferenţelor spectrale. Un exemplu de rezolvare cu un astfel de monocromator este dat în figura 9 [10].

Prin urmare, cu un sistem complex cu program de corecţie prevăzut de calculatoare, interferenţele sînt mult atenuate, după unii chiar eliminate. O schemă generală a unui spectrometru de emisie cu plasmă este prezentată în figura 10, unde se foloseşte o sursă cu plasmă cuplată inductiv (ICP) [11].

Modelele de spectrometre de emisie cu plasmă sînt multiple, în funcţie de tipul de sursă cu plasmă utilizat şi, respectiv, de accesoriile utilizate. În cele ce urmează se prezintă cîteva modele recent apărute [8—11]:

— Modelul 35000 ICP — de la firma ARL (fig. 11).

— Spectraspan VI — de la firma Beckman, secvenţial cu sursa DCP (fig. 12).

— Spectraspan V — de la aceeaşi firmă — secvenţial şi simultan şi cu dublă sursă (DCP, ICP) (fig. 13).

Cu astfel de instrumente se pot analiza peste 70 de elemente.

În ceea ce priveşte prepararea probelor, lichidele pot fi analizate direct, solidele şi pulberile sînt dizolvate folosind metodele clasice de preparare. În plasmă, proba este adusă la temperatura de 10 000 K. Aceasta produce o atomizare completă chiar şi la speciile care conţin elemente refractare. Temperatura în zona de observare este de peste 5 000 K, temperatură suficientă să menţină starea disociată şi, în acelaşi timp, să atenueze radiaţia continuă a fondului.

O rezoluţie bună a aparatelor prezentate permite selectarea lungimii de undă a elementului ce interesează, din liniile concomitente adiacente. Pentru exemplificare se prezintă în figura 14 o astfel de situaţie, selectarea liniei de zinc dintr-o matrice complexă şi curba de calibrare a acestuia.

Cu ajutorul unui calculator se pot obţine aceste curbe de calibrare pînă la cinci ordine de mărime în domeniul concentraţiei, avînd o liniaritate bună a domeniului dinamic. Deci, atît urmele, cît şi concentraţiile majore pot fi determinate într-o singură soluţie de probă, fapt ce constituie o caracteristică a plasmei. Intensitatea ridicată, sistemul optic produc emisia atomică, a cărei liniaritate cu concentraţia

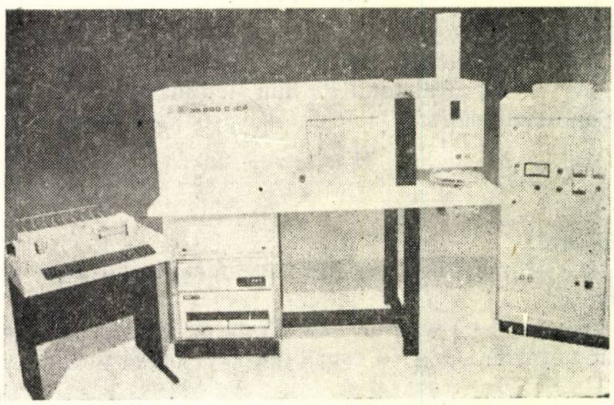


Fig. 11. Spectrometrul — model 35000 ICP—ARL.

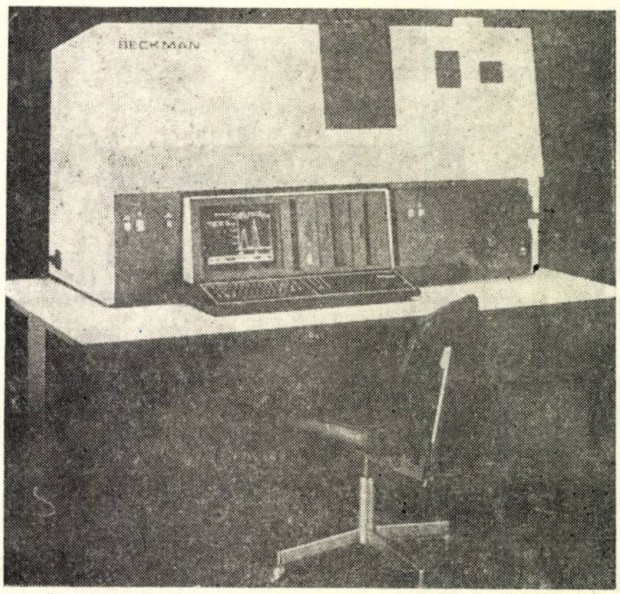


Fig. 12. Spectrometrul — Spectraspan VI — Beckman, secvenţial cu sursă DCP.

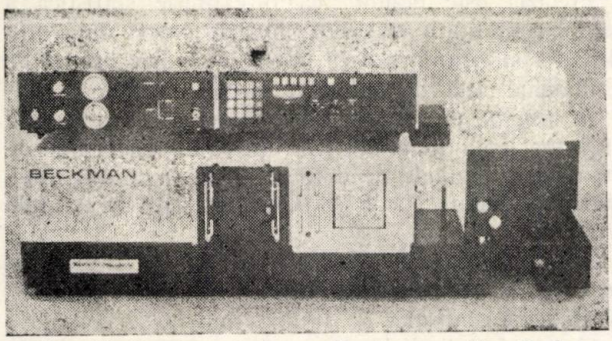


Fig. 13. Spectrometrul — Spectraspan V — Beckman, secvențial și simultan cu sursă ICP și DCP.

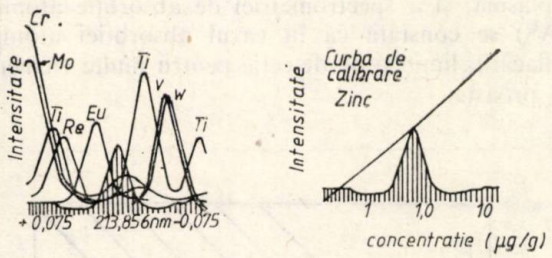


Fig. 14. Selectarea liniei de emisie a **Zn** și curba de etalonare, într-un amestec de componenți.

este de cîteva ordine de mărime. Acest lucru este prezentat în figura 15 [8, 9].

Analiza în plasmă rezolvă și unele cazuri care sînt dificil de rezolvat prin alte tehnici. De exemplu, analiza bariului în prezența calciului este dificilă, dacă nu chiar imposibilă, prin alte tehnici, deoarece:

— datorită proprietăților similare, este dificil ca aceste elemente (Ba și Ca) să se analizeze gravimetric sau volumetric;

— emisia benzilor de CaO care se suprapun cu liniile de emisie a Ba face imposibilă analiza prin emisie spectrală sau chiar în plasmă în curent continuu;

— prin absorbție atomică, emisia CaO acoperă emisia din lampa catod de Ba, făcînd astfel analiza extrem de dificilă.

Prin urmare, doar prin ICP nu se obțin benzi de emisie a CaO, deoarece disociază complet oxizii și se poate determina Ba în soluție de $CaCl_2$ 10% gr. Figura 16 ilustrează o astfel de determinare [8].

Ca și alte metode, prezența standardului intern ușurează analiza, prin compensarea unor schimbări ale proprietăților fizice, ce se produc în probă, cum ar fi: viscozitatea, densitatea, tensiunea superficială. Astfel, analiza Ca, Mg în H_3PO_4 a fost practic imposibilă fără utilizarea unor agenți de mascare. Folosind ca standard intern lantanul, s-au putut determina ușor, urme de Ca, Fe, Mg, în H_3PO_4 conc. (figura 17) [10].

S-au folosit soluții de H_3PO_4 10—26%. Viscozitatea a fost diminuată prin folosirea standardului intern, interferențe chimice nu există, curba de calibrare putînd fi făcută, folosind etaloane de calibrare în soluții apoase.

Selfabsorbția, care este principala limitație a liniarității în emisia atomică, este micșorată prin sistemul optic al plasmei. Concentrația elementului din probă trebuie să fie foarte ridicată în sursă, înainte ca o cantitate semnificativă de lumină să fie readsorbită. Intensitățile de emisie pot fi afectate de schimbările în proprietățile fizice ale soluțiilor, datorită procesului de nebulizare.

În general, se folosește un sistem pneumatic de nebulizare care acționează ca să aspire proba într-un curent de gaz formînd un spray fin. O parte din acest spray (2—3%), este purtat în plasmă de un curent de argon. Schimbările apărute în mărimea picăturii, în interiorul aerosolului, pot afecta intensitățile de emisie, prin varierea cantității de probă ce ajunge în plasmă.

S-a menționat că, sursa cu plasmă elimină interferențele de ionizare și cele chimice, fapt ce se exemplifică în figura 18, unde se prezintă aceste efecte în comparație cu spectrometria de absorbție atomică [9].

Acest lucru se datorește faptului că plasma de argon este puternic ionizată, proprietate ce aduce după sine o scădere simțitoare a erorilor sistematice, respectiv al numărului de diluții necesar. Totuși, rămîn ceva interferențe, datorită efectelor de transport și celor spectrale de care s-a menționat. În

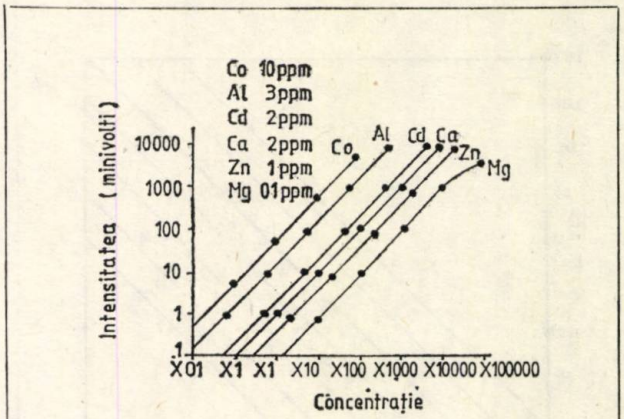


Fig. 15. **Liniaritatea sursei** cu plasmă de argon.

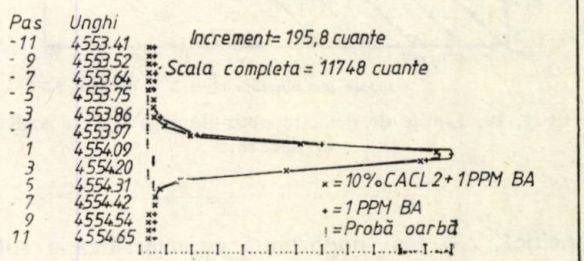


Fig. 16. Analiza Ba în $CaCl_2$.

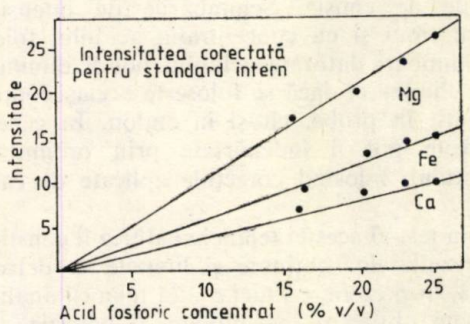


Fig. 17. Analiza Ca, Fe, Mg în H_3PO_4.

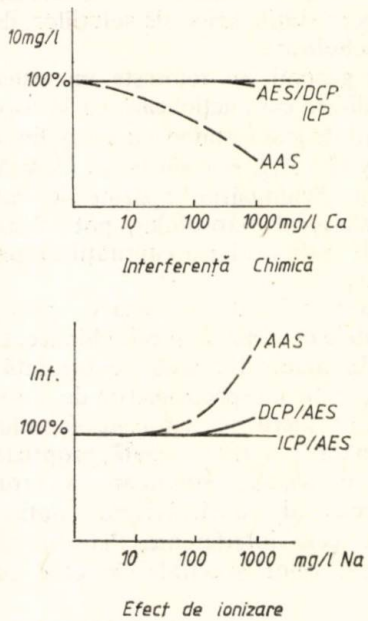


Fig. 18. Efecte de ionizare și chimice.

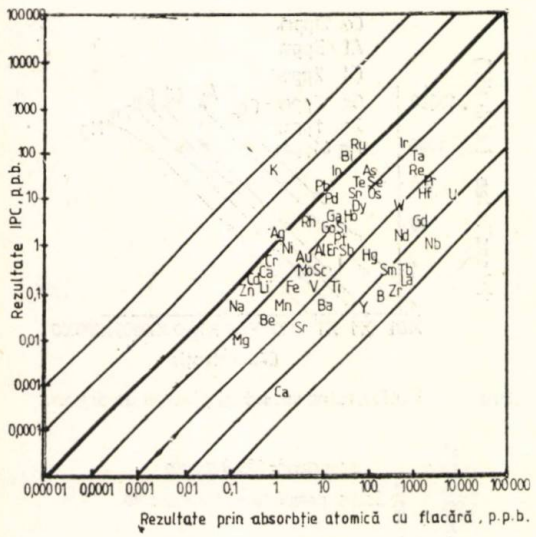


Fig. 19. Limite de detecție obținute prin ICP și AAS în flacără.

practică, cea mai importantă caracteristică a soluțiilor ce afectează transportul probei este conținutul de acid. Crescînd concentrațiile de acid, se reduc intensitățile de emisie. Schimbările de intensitate variază cu tipul și cu concentrația acidului folosit. Aceste schimbări datorate acidului pot fi diminuate sau chiar eliminate, dacă se folosește același conținut de acid, atît în probe, cît și în etalon. În general, aceste efecte pot fi îndepărtate prin optimizarea instrumentului, folosind corecțiile aplicate de calculator.

Un ultim test al acestei tehnici analitice îl constituie precizia rezultatelor obținute și limitele de detecție. Se pare că, în prezent, cu nici o altă tehnică analitică nu se poate obține o sensibilitate, o precizie, și o selectivitate pentru atît de multe elemente, cum se obține prin spectroscopia de emisie cu plasmă.

Precizia este definită ca o expresie statistică a reproductibilității măsurătorilor, de obicei dată prin deviația standard relativă (RSD) și indică gradul de confidență față de valoarea medie obținută.

În general, pe aparatele prezentate se obțin precizii cuprinse între 0,1 și 0,4 RSD pentru concentrație de 10 p.p.m. Limitele de detecție obținute cu cele două surse prezentate (DCP și ICP) sînt date în tabelele 1 și 2.

Se observă că, folosind ambele surse, se completează gama de elemente pentru obținerea limitelor de detecție obținute.

Comparînd limitele de detecție pentru o serie de elemente, prin folosirea sursei de emisie atomică în plasmă, și a spectrometriei de absorbție atomică (AAS) se constată că în cazul absorbției atomice cu flacără, limitele de detecție pentru multe elemente sînt proaste.

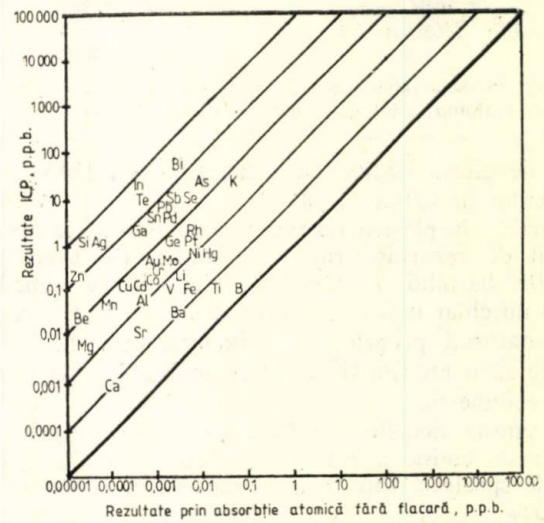


Fig. 20. Limite de detecție obținute prin ICP și AAS fără flacără.

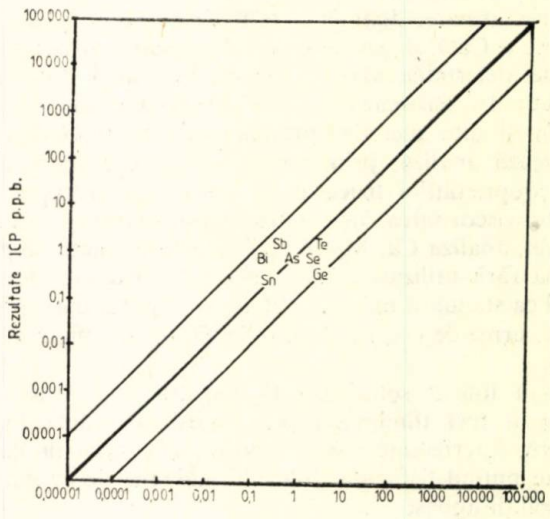


Fig. 21. Limite de detecție obținute prin ICP și AAS a probelor de hidruri.

Tabelul 1

LIMITE DE DETECȚIE OBȚINUTE PRIN ICP

< 1		1—5			5—10	
Be	Sr	Ag	Eu	Nd	Au	Sm
Ca	Ti	Ba	Fe	Os	B	Tb
Mg	Y	Cd	Gd	Sc	Ce	Tm
Mn		Co	Hf	Yb	Ge	
		Cr	La	Zn	Ho	
		Cu	Lu	Zr	Ni	
		Dy	Na		Pd	
		Er	Nb			

10—50			50—100		100—500
Al	Pb	Si	As	Se	K
Ga	Pt	Sn	Bi	Te	
Hg	Re	Ta	Ir	Tl	
In	Rh	Th	P		
Li	Ru	U			
Mo	Sb	W			
Pr					

O metodă folosită în AAS, pentru îmbunătățirea limitelor de detecție a elementelor dificile (As, Sb, Bi, Se, Te) este de a se analiza aceste elemente sub formă de hidruri, introducîndu-se proba cu gaz, și nu ca soluție, astfel eliminîndu-se și pierderile asociate cu formarea aerosolului. Folosind aceeași metodă și în spectroscopia de emisie în plasmă, se observă că se obțin valori similare privind DL, cu cele obținute prin folosirea AAS (fig. 21).

Concluzii

Din cele prezentate, rezultă că spectroscopia de emisie cu plasmă are următoarele avantaje:

— este o metodă excelentă de analiză a urmelor de elemente, la nivelul p.p.b.;

— poate fi folosită pentru analiza metalelor și nemetalelor;

— poate fi folosită pentru probe foarte mici;

— probele pot fi, în general, analizate direct, nefiind necesară o separare chimică preliminară;

— metoda este rapidă;

Tabelul 2

LIMITE DE DETECȚIE OBȚINUTE PRIN DCP

< 1		1—5			5—10	10—50			50—100	100—500
Ba	Rh	Al	In	Sm	Ge	As	Pt	Sb	Bi	Cs
Be	Ss	Au	Fe	Ag	Hf	Ce	K	Sn	P	Te
Ca	Sr	B	La	Na	Pb	Ir	Ta	U	Se	
Mg	Yb	Cd	Li	Tb	Os	Hg	Th			
		Cr	Lu	Tl	Re					
		Co	Mn	Tm	Rb					
		Cu	Mo	Ti	Si					
		Dy	Nd	W						
		Er	Ni	V						
		Eu	Nb	Y						
		Gd	Pd	Zn						
		Ga	Pr	Zr						
		Ho	Ru							

În diagrama din figura 19 se prezintă o astfel de comparație.

Pe un asemenea grafic, elementele de pe diagonală indică limite de detecție (DL) egale, pentru ambele metode, cele situate deasupra diagonalei, indică DL mai proaste, folosind ICP, iar cele situate sub diagonală, indică DL mai bune, prin utilizarea sursei ICP. Notabil este K, care are o limită bună, prin folosirea AAS, după cum, pentru B și Ca se obțin limite foarte bune, prin folosirea ICP. De fapt din 66 de elemente, la 53 se remarcă o limită de detecție bună prin folosirea ICP. Deci, nu există nici o îndoială că, spectroscopia de emisie în plasmă permite obținerea unor limite de detecție mai scăzute pentru un număr mare de elemente, față de SAA cu flacără. Nu același lucru se poate spune cînd se folosește SAA fără flacără, cînd se obțin limite de detecție mult mai scăzute, pentru un număr mare de elemente, față de ICP (fig. 20).

Se observă că, numai pentru Ca și B se obțin limite de detecție identice, prin ambele metode, restul elementelor avînd DL mai bune prin folosirea AAS fără flacără.

— limita de detecție, sensibilitatea, selectivitatea și precizia sînt bune.

Fără îndoială, și această metodă, ca oricare alta, prezintă și unele dezavantaje. Dintre acestea, se menționează distrugerea probei în procesul de analiză și limitarea în analiza unor elemente. Totuși, este o tehnică în care se poate înregistra progrese mari, în special prin îmbunătățirea tipurilor de monocromatoare, respectiv, de rețele. De asemenea, se observă utilizarea tot mai largă a surselor cu plasmă la diferite tehnici analitice, în mod deosebit la spectrometrele de masă și cromatografele de gaze.

Oricum, viitorul aparține surselor ICP și DCP.

Bibliografie

1. GREENFIELD, S., Analyst, 105, 1980, p. 1 032.
2. ECKHOFF, A. M. și CARTHY, J. P., Anal. Chem., 54, 1982, p. 165.
3. CROOK, J. G. și LICHTE, E. F., Anal. Chem., 54, 1982, p. 1 332.
4. * * * Anal. Chem., 56, 1984, p. 1 186.
5. URBANO, E., OFFENBACHER, H. și WOLFBEIS, O. S., Anal. Chem., 56, 1984, p. 427.
6. FASSEL, A. M. și ZALEWSKI, J., Appl. Spectr. 35, 1981, p. 152.
7. EBDON, L., MOWTHORPE, D. J. și CAVE, M. R., Anal. Chim. Acta, 115, 1980, p. 428.
8. * * * Beckman, Bull. Inf. 3960, 1984.
9. * * * Beckman, Bull. Inf. 3900 A, 1983.
10. * * * Division Bausch Lomb ARL. Rep. ICP 02-001, 0190 MK.
11. * * * Division Bausch Lomb ARL — Rep. ICP 02-007, 0181 MK.

Intrat în redacție: 28.I.1985

VICTOR DAVID
DAN CIOMÂRTAN

Elemente structurale ale procesului de teleanaliză a poluanților atmosferici

C.Z.: 628.52: 681, 3

Sînt prezentate și discutate cîteva noțiuni concepte și principii de teleanaliză a poluanților atmosferici: proces de măsură analitic, informație, codificare, mărimi care caracterizează transmisia de date, tipuri de transmisiuni, relații de transmitere a datelor în cadrul unui proces teleanalitic, prelucrarea datelor. Este prezentat schematic procesul de teleanaliză, ca proces automat de obținere și transmitere a informației chimico-analitice, și sînt discutate principalele moduri de utilizare a calculatoarelor în cadrul unui proces analitic.

In this paper, some notions, concepts and principles with regard to the teleanalysis of atmospheric pollutants are presented and discussed, e.g.: analytical measuring process, information, encoding, communication systems, parameters characterizing data transmission for different types of transmissions, data transmission relations as part of the teleanalytical process and data processing. Teleanalytical process is schematically described, as a process that automatically obtains and transmits chemical-analytical information, and the main possibilities of using computers in an analytical process are discussed.

В настоящей работе представлены и рассмотрены некоторые понятия, идеи и принципы телеанализа веществ, загрязняющих атмосферу: аналитический процесс измерения, информация, кодифицирование, величины, характеризирующие передачу данных, типы передач, соотношения передачи данных в рамках телеаналитического процесса, обработка данных. Схематически представлен процесс телеанализа как автоматический процесс получения и передачи химико-аналитической информации и рассмотрены основные способы использования ЭВМ в рамках аналитического процесса.

Introducerea automatizării în chimia analitică a poluanților atmosferici este rezultatul colaborării interdisciplinare dintre mai multe domenii ale științei și tehnicii: fizica, chimia-fizică, automatica, informatica și, în cele din urmă, telecomunicațiile. Teleanaliza este termenul care desemnează analiza automată a unui sistem de probe de analizat aflat la distanță de analist și transmiterea informației analitice obținute la un centru de comandă. În domeniul poluanților atmosferici, teleanaliza înseamnă instalarea unor sisteme analitice automate de sesizare și măsură în diferite puncte de control, de unde se urmărește obținerea de informații analitice și transmiterea la distanță a acestor informații, la un centru de prelucrare, stocare de date și decizie. Informația chimico-analitică referitoare la o atmosferă sau un sistem de probe dat înseamnă determinarea compoziției sale calitative și/sau cantitative. Procesul de măsură analitic utilizat poate fi reprezentat schematic în diagrama din figura 1 [1].

Chim. VICTOR DAVID și dr. chim. DAN CIOMÂRTAN, Centrul de Igiena și Protecția Muncii—București.

Teleanaliza ca proces automat de obținere și transmitere de informații chimico-analitice presupune realizarea următoarelor patru procese de automatizare:

— automatizarea prelevării și preparării probei;
— automatizarea obținerii semnalelor analitice;
— automatizarea prelucrării semnalelor analitice;
— automatizarea transmiterii informației chimico-analitice.

Teleanaliza este drumul informațional punctat în figura 1, reprezentînd procesul de măsură analitic.

Procesul de măsură analitic poate fi considerat ca un proces în conexiune inversă (feed-back) față de procesul de modificare în timp și spațiu, așa cum este arătat în figura 2. Acesta urmărește optimizarea unor procese industriale sau de altă natură.

Se pot prezenta două exemple de procese analitice în conexiune inversă, privind optimizarea proceselor implicate în poluarea atmosferică.

1. Circulația urbană pe marile trasee poate fi urmărită și redistribuită cu ajutorul unor sisteme automate de determinare a componenților poluanți în diferite puncte de investigație. Aceste sisteme

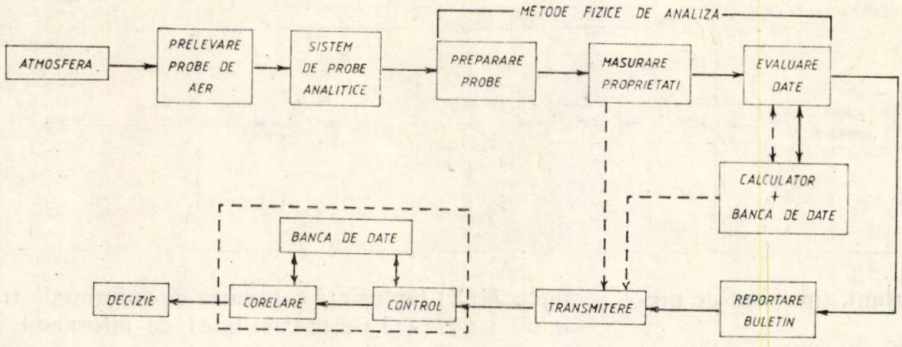


Fig. 1. Reprezentarea schematică a unui proces de măsură analitic pentru determinări de poluanți atmosferici.

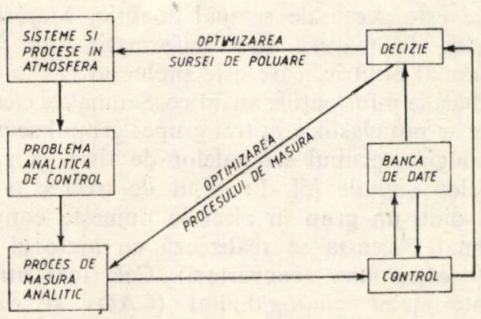


Fig. 2. Sistem cu conexiune inversă bazat pe un proces de măsură analitic.

analitice automate, continue sau de sondaj, transmit informația chimico-analitică la un centru de control care ia decizii, în funcție de aceasta, de oprire a circulației pe acele trasee în care s-au găsit concentrații de poluanți depășind limitele maxime admise pentru atmosfera urbană.

2. Obținerea de informații privind concentrațiile și debitele de ieșire la coșurile de evacuare a noxelor în atmosferă, sau concentrațiile la anumite distanțe de coș se utilizează pentru optimizarea acestor parametri tehnologici, astfel încît să se asigure protecția mediului din jurul unui combinat industrial.

Cerințele unui proces de măsură analitic sînt: obținerea unei cantități de informații chimico-analitice cît mai mare, un preț de cost cît mai mic al informației, un timp de răspuns minim și condiții maxime de fiabilitate a procesului de măsură analitic. Se înțelege prin fiabilitate siguranța și corectitudinea informațională. Timpul de răspuns este timpul de analiză, timpul de transmitere a probelor pentru analiză și a rezultatelor analitice către receptor. Caracteristicile informației analitice sînt: a. reprezintă o noutate; b. există o relație emițător-receptor; c. informația este însoțită de zgomot. Perturbațiile sau zgomotul informației în procesele de măsură analitice pot fi de trei feluri: deriva instrumentală, gradul de nedeterminare și nivelul de eroare.

Sistemele de măsură analitice comportîndu-se ca sisteme de comunicație au determinat aplicarea largă a teoriei informației în chimia analitică [2]. Analiza calitativă a unei probe înseamnă determinarea componenților care o alcătuiesc, A_1, A_2, ..., A_i, ... A_n, componenți care înaintea analizei au probabilitățile de existență notate cu p_1, p_2, ..., p_i, ..., p_n; astfel, dacă se consideră numărul elementelor din tabelul periodic și se va căuta existența unuia, A_i, din ele atunci $p_i = \frac{1}{104}$.

Entropia informațională sau cantitatea de informație obținută în urma experimentului este o măsură a gradului de nedeterminare pentru sistemul de probe analitice și este dată de relația lui Shannon:

$$H = -\sum_{i=1}^{n} p_i \log_2 p_i \qquad (1)$$

Aceasta are valoarea maximă atunci cînd toți componenții sînt egal probabili de a se găsi în probă, $p_i = \frac{1}{n}$, și minimă atunci cînd se cunoaște deja compoziția probei:

$$H_{max} = \log_2 n \qquad (2)$$

$$H_{min} = 0 \qquad (3)$$

Se poate arăta că:

— informația obținută atît la analiza calitativă cît și la cea cantitativă nu depinde de numărul de pași ai analizei, în schimb, numărul de pași ridică timpul și prețul de cost ale analizei;

— cantitatea de informație transmisă de un proces analitic nu depinde de cantitatea de energie consumată.

Prin cod se înțelege un set de semnale sau simboluri elementare, împreună cu o serie de reguli conform cărora se sintetizează (la emitent) și se analizează (la receptor) aceste simboluri, în procesul de exprimare, transmitere, prelucrare și, respectiv, interpretare a informației [3]. Codificarea este utilizată în procesul de prelucrare automată a datelor pentru transformarea informațiilor din forma lor primară într-o formă accesibilă sistemelor de prelucrare, stocare și transmitere la distanță a datelor.

Informația și codificarea sînt două entități inseparabile. Necesitatea codificării în procesul de transmitere a informației este impusă de două motive principale:

— primul ține de natura sistemului și modul concret de transmitere a informației, deoarece informația este transmisă prin intermediul unor semnale diferite de cele inițiale, fiind astfel necesară realizarea unei corespondențe între semnalele inițiale și cele transmise;

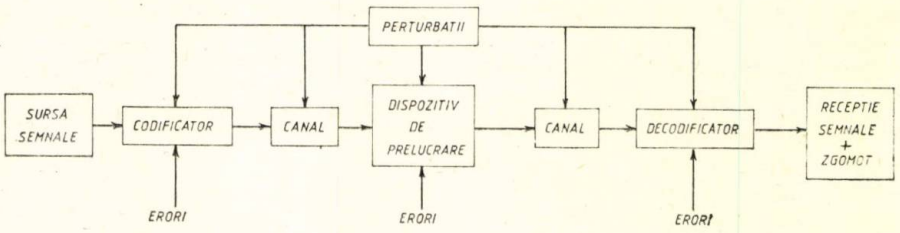


Fig. 3. Structura sistemului de transmitere şi prelucrare a datelor.

— al doilea, şi cel mai important, ţine cont de prezenţa perturbaţiilor pe canal.

Mediul prin care se propagă semnalele purtătoare de informaţie de la sursă la recepţie se numeşte canalul sistemului de transmitere a informaţiei. După cum se poate observa din figura 3, pe canalul de transmitere apar perturbaţii care se concretizează prin recepţia unor alte informaţii suprapuse pe cele trimise.

Există următoarea relaţie de stabilire a probabilităţii p, ca un simbol recepţionat eronat să fie validat drept corect [3]:

$$p = KQ^{-\frac{n\alpha}{E}} \tag{4}$$

unde:

Q este numărul de simboluri utilizate în realizarea de secvenţe de codificare (pentru codificare binară $Q = 2$);
E — debitul mediu al sursei de informaţie;
n — lungimea medie a codificării;
K — un factor care variază lent cu n şi E;
α — o funcţie de raportul E/C;
C — capacitatea canalului.

Din punctul de vedere al teoriei informaţiei, un sistem de transmitere a datelor poate fi reprezentat formal, fără codificare, astfel:

$$\{X, x, p(x)\} \xrightarrow{p(x \mid y)} \{Y, y, p(y)\}$$
SURSA CANAL RECEPŢIE

Acest sistem de transmitere a datelor este caracterizat astfel de mulţimile de semnale emise X, respectiv, de recepţie Y, precum şi de probabilităţile de emisie şi recepţie, $p(x)$ şi $p(y)$, şi probabilitatea de recepţie condiţionată de emisie, $p(x/y)$, care este o caracteristică a canalului supus perturbaţiei [4].

În cazul unei transmisiuni cu codificare a datelor, un semnal x este transmis prin intermediul unei secvenţe de semnale $(u_1, u_2, \ldots, u_n)$ din mulţimea U, iar semnalul y este recepţionat sub forma unei secvenţe de semnale $(v_1, v_2, \ldots, v_n)$ din mulţimea V. În felul acesta, creşte capacitatea canalului, dar în acelaşi timp creşte şi durata transmisiunii.

Prin capacitatea unui canal de transmitere a informaţiei se înţelege viteza maximă admisibilă de transmitere pe canalul respectiv şi este o caracteristică a canalului impusă de lărgimea de bandă, nivelul energetic al semnalului util şi nivelul energetic al zgomotelor. Utilizînd noţiunile de teoria informaţiei prezentate aici, capacitatea unui canal de transmitere a informaţiei se defineşte prin formula:

$$C = \max_{p} [H(X) - H(X \mid Y)] \tag{5}$$

unde $H(X)$ reprezintă cantitatea de informaţie transmisă, iar $H(X|Y)$ este cantitatea de informaţie care se pierde pe canal.

Forma primară de obţinere a informaţiei chimico-analitice este aceea de semnal analitic. Majoritatea aparatelor de măsură aduc informaţia sub forma unui semnal electric, care este prelucrat ca, în final, să conducă la informaţiile analitice. Semnalele electrice utilizate se pot clasifica în trei grupe: grupul semnalelor analogice, grupul semnalelor de timp şi grupul semnalelor digitale [5]. Procesul de trecere a unui semnal dintr-un grup în altul se numeşte conversie de semnal. Aceasta se realizează cu ajutorul unor interfeţe electronice (convertori). Cele mai utilizate sînt interfeţele: analog/digital (CAD) şi digital/analog (CDA) [6]. Convertorul analog/digital este un circuit electronic care transformă un semnal analogic aplicat la intrare într-o succesiune de numere binare, corespunzătoare valorilor amplitudinii semnalului la momente definite de timp. Convertorul numeric/analogic este un circuit electronic care, în general,

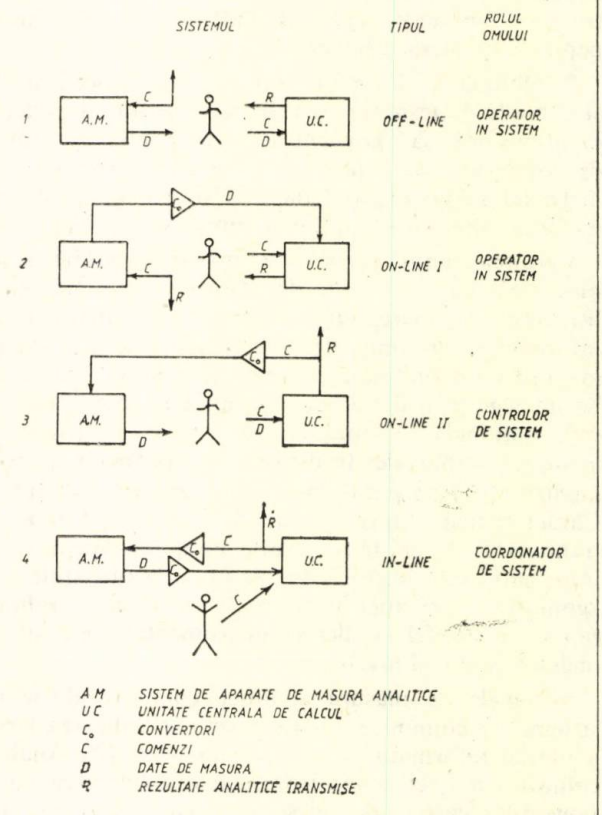


Fig. 4. Tipuri de corelări om—calculator—aparat de măsură analitic.

transformă un număr aplicat la intrare într-un semnal analogic cu amplitudinea corespunzătoare numărului respectiv [7].

De cele mai multe ori, informaţia analitică transmisă de un sistem teleanalitic este prelucrată de un calculator. În figura 4, se prezintă o schemă de implementare a calculatoarelor în procesele de măsură analitice. În funcţie de corelaţia om — calculator — aparat de măsură analitic, se pot da patru moduri de utilizare a calculatoarelor în laboratoarele analitice.

În funcţie de complexitatea datelor şi de cantitatea lor, calculatoarele pot fi cuplate: la un aparat, la un complex de aparate de acelaşi fel sau diferite (la un laborator) şi unităţi centrale de calcul, locale sau regionale, la care se cuplează mai multe laboratoare.

Relaţiile de transmitere a datelor în cadrul procesului de teleanaliză sînt prezentate schematic în figura 5. Transmisia de date la distanţă, prin una dintre modalităţile existente, cunoaşte trei căi:

1. Transmisia de comenzi către aparatura de investigaţie aflată la distanţă faţă de centrul de control.

2. Transmisia de informaţii sau comenzi către panoul de comandă a procesului tehnologic (procesul de controlat).

3. Transmisia de semnale analitice măsurate, de la instrumentul analitic către unitatea centrală de calcul, unde sînt prelucrate, şi apoi către centrul de control unde se iau deciziile şi se dau comenzile (telecomenzi).

În cadrul unei transmisiuni de informaţie sub formă de semnale electrice, se disting două moduri de transmisiuni [8]:

1. Transmitere de succesiuni asincrone de date, sau de tip asincron, aritmetic sau start-stop, care este o transmitere de date la momente aleatoare de timp. Linia de transmisiune este menţinută într-o stare de repaus, de exemplu, în starea corespunzătoare valorii binare „1", transmiterea unor succesiuni de date efectuîndu-se prin trecerea imediată a semnalului la valoarea binară „0" (numit şi bit de control), urmînd

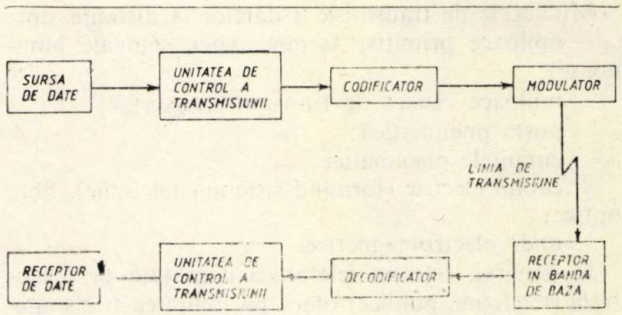


Fig. 6. Elemente funcţionale ale unui sistem de transmitere a datelor la distanţă.

transmiterea de semnale binare într-o succesiune sincronă.

2. Transmitere de succesiuni sincrone de date, care este utilizată pentru transmisiuni cu viteze ridicate. În cadrul acestei transmisiuni, caracterelor emise de un terminal li se asociază continuu un semnal de tact (sau al bazei de timp), care asigură descompunerea caracterelor transmise în intervale elementare egale.

Mărimile care caracterizează transmisia de date sînt: debitul binar de informaţie pentru transmisiuni sincrone de date şi viteza de modulaţie pentru cele asincrone.

În funcţie de sensul de transmitere a informaţiei între două terminale aflate la distanţă, se disting trei tipuri de comunicaţii:

I. Comunicaţie duplex, prin care transferul de date se efectuează simultan în ambele sensuri. Acesta este tipul de comunicaţie cel mai utilizat pentru transferul de date între două sisteme de calcul.

II. Comunicaţie semiduplex, prin care transferul de date se efectuează în ambele sensuri, dar nesimultan (calculator — bancă de date).

III. Comunicaţie simplex, prin care se efectuează transfer de date numai într-un singur sens.

Principalele elemente funcţionale ale unui sistem de transmitere a datelor la distanţă sînt prezentate schematic în figura 6.

Codificarea datelor asigură o protecţie mai mare împotriva erorilor şi zgomotului şi este efectuată de codificator. Modemul emiţător este un utilaj electronic care transformă datele binare primite de la terminalul emiţător în semnale compatibile cu linia de transmisiune. Modulaţia se poate obţine prin variaţia unei unde sinusoidale, de tipul $A \sin (2\nu t - \varphi)$, de unde şi posibilitatea de modulaţie în amplitudine, de fază sau de frecvenţă. Modemul receptor funcţionează în mod diferit, în raport cu tipul semnalelor recepţionate (sincrone sau asincrone).

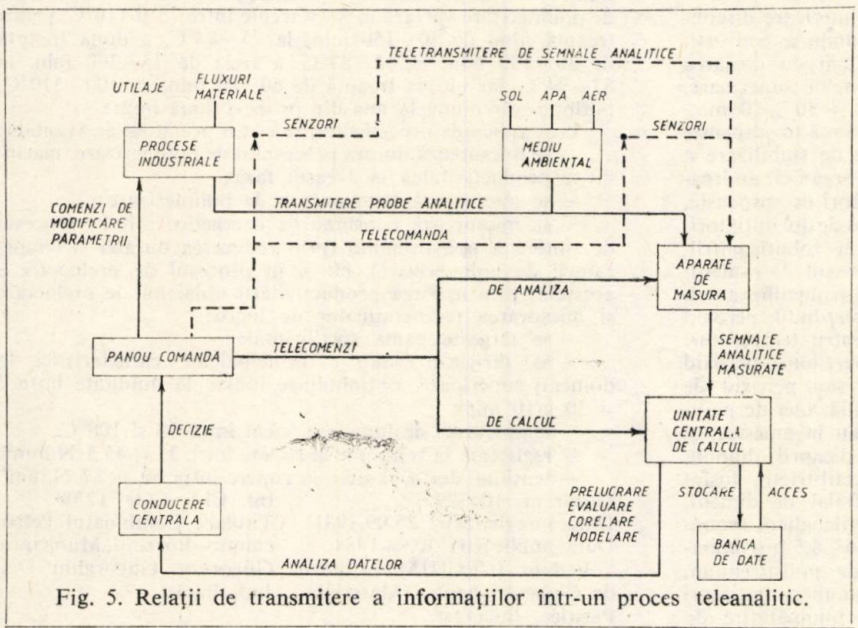


Fig. 5. Relaţii de transmitere a informaţiilor într-un proces teleanalitic.

Mijloacele de transmisie a datelor la distanţă sînt:
— mijloace primitive (semne, voci, semnale luminoase);
— mijloace clasice de transport (poşta);
— poşta pneumatică;
— circuitele pneumatice;
— cablul electric (formînd sistemul telefonic), fibre optice;
— unde electromagnetice.

În general, reţeaua telefonică comutată prin centrală (telefoane publice) oferă posibilitatea transmiterii datelor cu viteză medie de 600—1200 bit/s [8]. Liniile de transmitere telefonică a datelor de la analizoare automate la un calculator central sînt de cele mai multe ori linii necomutate (liniile închiriate) avînd o viteză medie de transmitere mai mare decît cele comutate [9]. Pentru transmiterea datelor cu viteze mari, de ordinul 1—1000 M bit/s, au început să se folosească drept suport de transmitere fibrele optice [10]. Undele electromagnetice sînt utilizate pentru transmiterea datelor la/din sateliţi, unde se află instrumentaţia analitică [11].

Procesele de măsură teleanalitice pot fi clasificate în două categorii distincte:

I. Procese de măsură bazate pe analiza automată şi transmisie la distanţă a informaţiei chimico-analitice.

II. Procese de măsură bazate pe analiza automată de la distanţă, proces care se numeşte teledetecţie. În cadrul acestor metode, principalul instrument îl reprezintă sursa de radiaţie care este un sistem laser. Introducerea laserilor în studiile de poluare atmosferică, în afara noutăţii ştiinţifice în acest domeniu, prezintă şi o serie de avantaje faţă de metodele clasice de determinare a concentraţiei de poluanţi atmosferici la punct fix, printre care acela că se pot stabili hărţi de poluare pe zone foarte întinse, de ordinul sutelor sau chiar miilor de km², sau se pot stabili nivele de concentraţii de poluanţi pe verticală. Majoritatea tehnicilor bazate pe teledetecţie utilizează sistemul Lidar, care înseamnă radar laser, şi are la bază procese de împrăştiere şi difuziune a radiaţiei [12].

Avantajele utilizării sistemelor teleanalitice sînt multiple. Avînd în vedere că rolul sistemelor analitice folosite în determinările de poluanţi atmosferici este de obţinere a informaţiei chimico-analitice în scopul controlului imediat al surselor de emisie, rezultă că luarea unor decizii corecte privind sursele de poluanţi este efectuată în cel mai scurt timp posibil prin utilizarea sistemelor teleanalitice, fiind oportună. Eliminarea unui număr mare de oameni din procesul de măsură analitic (colectorii de probe), conduce la o scădere importantă a preţului de cost per unitate de informaţie chimico-analitică obţinută.

Bibliografie

1. CIOMĂRTAN, D., Teză de doctorat. Institutul Politehnic—Bucureşti, Facultatea de Tehnologie Chimică, Catedra de Tehnologie Chimică Anorganică, 1983.
2. ECKSCHLAGER, K. şi STEPANEK, V., „Information Theory as Applied to Chemical Analysis", John Wiley and Sons, New-York, Chichester, Brisbone, Toronto, 1979.
3. IONESCU, D., „Codificare şi coduri", Ed. Tehnică, Bucureşti, 1981.
4. GUIASCU, S. şi THEODORESCU, R., „Matematica şi informatica", Ed. Ştiinţifică, Bucureşti, 1965, p. 94.
5. ENKE, C. G., Anal. Chem., **43**, 1971, p. 69 A.
6. CORDOS, E. şi MARIAN, I., „Electronică pentru chimişti", Ed. Ştiinţifică şi Enciclopedică, Bucureşti, 1978, p. 346.
7. *** „Dicţionar de informatică", Ec. Ştiinţifică şi Enciclopedică, Bucureşti, 1981.
8. COCULESCU, L. şi POINARIU, C., „Teleprelucrarea datelor", Ed. Militară, Bucureşti, 1982.
9. SNAPE, F., International Laboratory, September/October, 1976, p. 42.
10. NICULESCU, C. R. şi IOSIF, I. M., „Iniţiere în comunicaţiile prin fibre optice", Ed. Tehnică, Bucuresti, 1982, p. 160.
11. ROBOCK, A. şi MATSON, M., Science, **221**, 1983, p. 195.
12. HINKLEY, E. D., Opto-electronics, **4**, 1972, p. 49.

Intrat în redacţie: 20.IX.1984

brevete

PROCEDEU DE POLIMERIZARE DISCONTINUĂ ÎN SUSPENSIE APOASĂ A STIRENULUI

Brevet R.S.R. nr. 83333

Invenţia se referă la un procedeu de polimerizare discontinuă în suspensie apoasă a stirenului, obţinîndu-se conversii avansate de 99,9%, în 6—8,5 h, concomitent cu dirijarea valorilor principalelor caracteristici în domenii superioare, în special a indicelui de fluiditate, între 5 şi 30 g/10 min.

Procedeul constă în polimerizarea discontinuă în suspensie apoasă a stirenului, în prezenţă de sisteme de stabilizare a suspensiei constituite din agenţi de dispersie organici, anorganici sau amestecuri ale acestora cu stabilizatori de suspensie, sisteme de iniţiere constituite dintr-un amestec de doi iniţiatori, pentru temperaturi joase, constînd din azo-di-izobutironitril, peroxid de lauroil, peroxid de decanoil, peroxid de o-metilbenzoil, peroxid de nonanoil, peroxid de 3,5,5-trimetilhexanoil, peroxid de 2,4-diclorbenzoil, perpivalat de *terţ*-butil, peroxid de caprilil sau peroxid de propionil şi, pentru temperaturi medii, reprezentaţi de per-2-etilhexanoat de *terţ*-butil, peroxid de benzoil, peroxiizobutirat de *terţ*-butil sau peroxid de p-clorbenzoil, lubrifianţi constînd din parafină, ulei de parafină, alcooli graşi, acid stearic, cîte unul sau în amestec, şi plastifianţi pe bază de adipat de di-n-hexil, dicapril, dinonil, sau di-izooctil, citrat de tri-*n*-butil- sau acetil-trietil, fosfat de trietil, trifenil, tricrezil sau alchilaril, ftalat de dimetil, dietil, dibutil, dioctil, stearat de butil sau etilenglicol monobutil. Pentru reducerea duratei de reacţie la 6—8,5 h şi îmbunătăţirea caracteristicilor fizico-mecanice ale polistirenului, se utilizează 0,05—0,5% gr., faţă de monomer, iniţiatori pentru temperaturi joase, cu un timp de înjumătăţire de 30—120 min, la temperaturi de 75—85°C, şi de maximum 20 min, la 90°C, 0,05—0,7% gr. faţă de monomer, iniţiatori pentru temperaturi medii, 0,3% gr. faţă de monomer, lubrifianţi şi 0—1% gr. faţă de monomer, plastifianţi. Temperatura de polimerizare variază în 3—4 trepte între 75 şi 110°C, prima treaptă fiind de 30—150 min, la 75—84°C, a doua treaptă de 30—150 min, la 82—87°C, a treia de 75—300 min, la 87—94°C, iar ultima treaptă de 60—90 min, la 100—110°C, putîndu-se renunţa la una din primele două trepte.

Prin aplicarea procedeului, se obţin următoarele avantaje:
— se micşorează durata procesului de polimerizare, mărindu-se productivitatea la această fază;
— se micşorează temperatura de polimerizare;
— se micşorează consumurile energetice atît în procesul de sinteză a polistirenului (prin reducerea duratei şi temperaturii de polimerizare), cît şi în procesul de prelucrare a acestuia, prin mărirea productivităţii utilajelor de prelucrare şi micşorarea temperaturilor de lucru;
— se lărgeşte gama sortimentală;
— se dirijează valorile principalelor caracteristici în domenii superioare, obţinîndu-se indici de fluiditate între 5 şi 30 g/10 min;
— temperaturi de înmuiere Vicat între 98 şi 108°C;
— rezistenţă la tracţiune la rupere între 35 şi 45,5 N/mm²;
— tensiune de încovoiere la rupere între 60 şi 87 N/mm².

Dosar nr. 105399
Data înregistrării: 25.09.1981
Data publicării: 30.04.1984
Solicitant: ICECHIM — Centrul de Cercetări pentru Materiale Plastice, Bucureşti
Int. Cl.³: CO8F12/08
Titular: Combinatul Petrochimic—Borzeşti, Municipiul Gheorghe Gheorghiu Dej, Jud. Bacău

scurte comunicări

FLORINEL GABRIEL BĂNICĂ

Ecuația undei polarografice pentru procese de electrod în care adsorbția reactantului depinde de potențial. Forma aproximativă pentru cazul polarizării de concentrație neglijabile

Într-o lucrare anterioară [1] s-a demonstrat că dacă numai moleculele adsorbite participă la reacția de electrod iar coeficientul de adsorbție depinde de potențial, conform ecuației lui Frumkin [2, 3], ecuația undei polarografice are forma:

$$\bar{i}/(\bar{i}_d - \bar{i}) = [\bar{i}_M/(\bar{i}_d - \bar{i}_M)] \exp [-g(E - E_M)^2] \quad (1)$$

$\bar{i}_d$ reprezintă curentul-limită de difuziune iar g, un parametru dependent de caracteristicile stratului dublu-electric [2, 3]. Curentul trece printr-o valoare maximă $\bar{i}_M$, observată la potențialul E_M, iar curba polarografică descrisă de ecuația (1) este simetrică față de axa $E = E_M$. Valoarea maximă a curentului rămîne, în general, inferioară curentului de difuziune datorită influenței defavorabile a deplasării potențialului asupra adsorbției reactantului. Potrivit relației (9) din [1], raportul $\bar{i}_M/\bar{i}_d$ are valori foarte mici dacă g are o valoare foarte mare și diferența dintre potențialul curentului maxim, E_M, și potențialul adsorbției maxime este, de asemenea, foarte mare. Rezultă că, în principiu, este posibil ca $\bar{i}_M \ll \bar{i}_d$. În acest caz, ecuația (1) poate fi scrisă în următoarea formă aproximativă:

$$\bar{i} = \bar{i}_M \exp [-g(E - E_M)^2] \quad (2)$$

Dacă $\bar{i}_M = 0{,}05\ \bar{i}_d$ și $\bar{i} = 0{,}01\ \bar{i}_d$, eroarea introdusă de această aproximație este de 4%, deci în limitele normale de precizie ale metodei polarografice.

Prin logaritmarea relației (2), rezultă:

$$\ln \bar{i} = \ln \bar{i}_M - g(E - E_M)^2 \quad (3)$$

$$\ln \bar{i} = (\ln \bar{i}_M - gE_M^2) + 2gE_ME + gE^2 \quad (4)$$

Aproximația introdusă este echivalentă cu ipoteza că polarizarea de concentrație este neglijabilă. În cadrul modelului descris în [1], aceasta implică faptul că excesul superficial mediu este direct proporțional cu concentrația reactantului în soluție.

O ecuație analogă cu (2) a fost obținută de Ershler și col. [4], cu deosebirea că originea axei potențialelor a fost fixată la potențialul adsorbției maxime. Aici, ca și în [1], s-a adoptat o scală de potențiale practică, ceea ce permite utilizarea directă a ecuațiilor obținute pentru corelarea datelor experimentale.

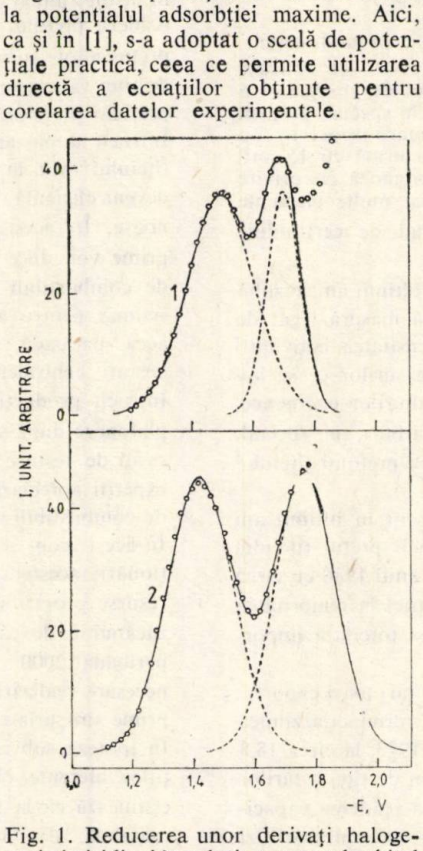


Fig. 1. Reducerea unor derivați halogenați ai piridinei în soluție-tampon barbital —acetat + etanol (1:1).: (1) 4-clor-piridină, $2{,}1 \times 10^{-3}$ M (pH = 7,4); (2) 4-brom-piridină, $1{,}03 \times 10^{-3}$ M (pH = 8,3). (O) valori experimentale; (-----) componente individuale; — suma componentelor.

Tabelul 1

PARAMETRII COMPONENTELOR CURBELOR POLAROGRAFICE DIN FIGURA 1

	4-Clor-piridină		4-Brom-piridină	
	componenta 1	componenta 2	componenta 1	componenta 2
$-E_M$, V	1,220	1,700	1,422	1,765
g, V^{-2}	41,50	166,04	44,32	53,30
$\bar{i}_M$*	35,28	35,95	45,07	46,16

* Valorile lui $\bar{i}_M$ se raportează la aceeași scală ca în figura 1.

Fiz. FLORINEL GABRIEL BĂNICĂ, Institutul Politehnic-București, Facultatea de Tehnologie Chimică.

În ipoteza că $\bar{i}_M \ll \bar{i}_d$, relațiile (6) și (9) din [1] conduc imediat la concluzia că $\bar{i}_M$ este independent de înălțimea rezervorului de mercur. Intuitiv, aceasta se justifică prin faptul că $\bar{i}_M$ este situat la piciorul undei ireversibile.

Validitatea ecuațiilor de tipul (1) sau (2) se limitează, de obicei, la domenii restrînse ale potențialului [1], datorită, în primul rînd, modificării mecanismului reacției de electrod. Astfel de modificări pot fi produse de schimbarea orientării moleculelor adsorbite, ceea ce are ca efect schimbarea energiei de activare a reacției electrochimice. În ipoteza polarizării de concentrație neglijabile, excesul superficial mediu corespunzător fiecărei stări de orientare se poate considera proporțional cu concentrația totală a reactantului. Curentul total va fi în acest caz:

$$\bar{i} = \sum_{j=1}^{p} \bar{i}_{M,j} \exp [-g_j(E - E_{M,j})^2] \quad (5)$$

Indicele j denotă componentele curentului datorate moleculelor adsorbite, cu orientări distincte, fiecare stare fiind definită prin valorile caracteristice ale parametrilor E_M, g și $\bar{i}_M$. Aceste valori se pot determina cu ajutorul relației (4), prin regresie polinomială. Se începe cu porțiunea curbei polarografice, în care o singură componentă are valori nenule. În continuare, se extrapolează componenta respectivă și se scad valorile ei din curentul total, pentru a obține componenta următoare.

Pentru exemplificare, s-au ales polarogramele unor derivați 4-halogenați ai piridinei, publicate de Holubek și Volke [5]. Se admite că în stare adsorbită, moleculele acestor compuși pot fi orientate paralel sau perpendicular față de suprafața electrodului [6].

După cum se observă în figura 1, atît în cazul 4-clor-piridinei (curba 1) cît și al 4-brom-piridinei (curba 2) curentul total rezultă din însumarea a două componente. Parametrii acestora sînt dați în tabelul 1. Pentru ambii compuși, reducerea cationului electrolitului-suport maschează porțiunea descendentă a celei de-a doua componente. În cazul 4-clor-piridinei, componenta a doua apare totuși mai clar pe curba experimentală, datorită valorii mai puțin negative a lui E_M. Rezultă că, în ciuda ipotezelor simplificatoare adoptate, s-au obținut ecuații care reprezintă în mod fidel datele experimentale.

Bibliografie

1. BĂNICĂ, F.G., Rev. Chim. (București), **36**, 1985, nr. 1, p. 64.
2. FRUMKIN, A. N., Z. physik. Chem., 35, 1926, p. 762.
3. FRUMKIN, A. N. și DAMASKIN, B. B., Mod. Asp. Electrochem., coord., J. O'M. BOCKRIS și B. E. CONWAY, Butterworths, London, 1964, vol. 3, p. 149.
4. ERSCHLER, A. B., TEDORADZE, G. A. și MAIRANOVSKII, S. G., Dokl. Akad. Nauk, S.S.S.R., **145**, 1962, p. 1 324.
5. HOLUBEK, J. și VOLKE, J., Collection Czechoslov. Chem. Commun., **27**, 1962, p. 680.
6. KASHTI, S. și KIROWA-EISNER, E., J. Electroanalyt. Chem. Interfacial Electrochem., 103, 1979, p. 119.

Intrat în redacție: 4.IX.1984

noutăți pe meridiane

• conjunctură economică

Prognoză privind evoluția prețului țițeiului pînă în anul 2020

Literatura de specialitate din ultimii zece ani a publicat numeroase prognoze privind evoluția consumului mondial de țiței și a prețului acestuia, dar timpul le-a infirmat în mare măsură, datorită faptului că în aceste studii nu a fost suficient de corect dimensionată influența crizei economice mondiale asupra consumului mondial de țiței și asupra prețului acestuia.

Evoluția prețului țițeiului în ultimii 15 ani și, în mod inerent, a consumului și ampla activitate de cercetare și aplicare pe linia reducerii, în general, a consumului de energie și a reducerii consumului de derivate petroliere, în special, precum și măsurile preconizate a fi luate în continuare în acest scop (care acum sînt mai clar conturate decît în urmă cu 15 ani) duc la concluzia că studiile recente de prognoză cu privire la evoluția prețului țițeiului dispun de mai multe elemente informaționale, așa încît prezintă un grad de certitudine mai ridicat decît prognozele anterioare.

Din toate analizele economice efectuate în ultimii ani, rezultă că prețul mondial al țițeiului este în mică măsură legat de costuri și în foarte mare măsură de intensitatea activității economice a tuturor statelor lumii și a măsurilor ce se iau (și se vor lua) în vederea reducerii consumurilor energetice, în general, și a consumurilor de hidrocarburi, în special. Un alt factor cu rol determinant în reglarea prețului țițeiului îl constituie volumul stocurilor.

Astfel, stocurile mondiale de țiței au crescut în ultimii ani exercitînd presiuni asupra prețului, așa încît prețul țițeiului în anul 1984 a fost mai redus decît cel din anul 1980 cu circa 30%, ca urmare a scăderii consumului de țiței în majoritatea țărilor industrializate mari consumatoare și totodată importatoare de țiței.

Acesta este și motivul pentru care în unele țări mari exportatoare de țiței, cum este cazul țărilor OPEC, producția zilnică de țiței a scăzut de la 31,8 mil. barili/zi în 1973, la circa 18,8 mil. barili pe zi în 1984. Scăderea producției de țiței a țărilor membre OPEC în acest interval a dus și la scăderea capacităților de producție din aceste țări de la circa 38 mil. barili/zi în 1973, la circa 31,5 mil. barili/zi în anul 1984, menținînd însă un înalt grad de neutilizare a capacităților de producție (în anul 1984, indicele de utilizare a capacităților de producție a atins 59,8%).

Dintr-un studiu de prognoză apărut la sfîrșitul anului trecut cu privire la prognoza evoluției producției de țiței a țărilor capitaliste și a evoluției prețului barilului de țiței în perioada 1984–2020, în care s-a avut în vedere o creștere economică anuală de 3% în perioada 1984–1990 și de 2,8% în perioada 1990–2020, se prevede o evoluție a prețului țițeiului în $/barilă în prețuri constante 1980 și în prețuri curente, luîndu-se ca bază de preț țițeiul Arabian ușor în condiții f.o.b., prezentată în tabelul 1.

Din examinarea tabelului 1 și a altor date suplimentare, rezultă că consumul de țiței al țărilor nesocialiste va crește, în medie, anual cu 2,5% în perioada 1984–1990, ca urmare a scăderii prețului țițeiului (în prețuri 1980) în comparație cu prețul altor surse de energie, iar după anul 1990, consumul de țiței va crește cu numai 0,5% pe an, ca urmare a creșterii prețului țițeiului.

Întrucît după anul 1990 se întrevede o creștere a prețului țițeiului (atît în prețuri 1980 cît și în prețuri curente), va deveni eficientă lichefierea cărbunilor și a nisipurilor bituminoase. În acest sens, experții apreciază că aceste materii prime vor duce în anii 2010–2015 la posibilitatea obținerii de combustibili lichizi sintetici în condiții eficiente (costul, estimat pentru astfel de combustibili urmînd să atingă, în acea perioadă, 45 $/barilă, în prețuri 1980), respectiv, la costuri echivalente cu prețul țițeiului din acea perioadă. Întrucît producția de țiței a țărilor nesocialiste tinde să se plafoneze după anul 2000 la circa 50 mil. barili/zi, iar necesarul de resurse energetice va crește, moderat dar continuu experții apreciază că după anul 2000 se va trece la producția de combustibili sintetici pe plan mondial.

În acest scop, se discută tot mai frecvent necesitatea subvenționării acestei industrii de către statele ce nu dispun de resurse proprii suficiente de țiței, dar dispun de importante zăcăminte de cărbuni, șisturi sau nisipuri bituminoase, pe perioada 2000–2020, cu atît mai mult cu cît investițiile necesare realizării instalațiilor de lichefiere a acestor materii prime sînt uriașe.

În ipoteza subvenționării pe perioada 2000–2020 a instalațiilor aferente obținerii de combustibili lichizi sintetici, se estimează că la sfîrșitul acestei perioade, acestea vor deveni rentabile, dar numai în puține cazuri (zăcăminte foarte bogate de materiale cărbunoase, cu costuri foarte mici de extracție) combustibilii lichizi sintetici vor fi rentabili (fără subvenții) chiar de la început.

Studiul de prognoză amintit prevede o dinamică diferită de producție a combustibililor lichizi sintetici a țărilor nesocialiste, după cum apare în tabelul 2 (mil. barili/zi).

Tabelul 1

	1984	1985	1990	2000	2010	2020
Producția OPEC, mil. barili/zi	18,8	19,5	24,6	29,9	31,0	32,0
Producția țărilor capitaliste non-OPEC, mil barili/zi	20,5	20,8	22,2	20,8	19,6	18,4
Capacitatea de producție a țărilor OPEC, mil. barili/zi	31,5	32	34,4	34,4	34,4	34,4
Indicele de utilizare a capacității OPEC, %	59,8	61	71,4	87	90,2	93
Prețul barilului de țiței f.o.b., $ 1980	22,70	21,80	22,10	27,40	41,40	71,60
Prețul curent al barilului de țiței f.o.b., $	28,48	28,87	39,46	91,33	246	823

Tabelul 2

	2000	2010	2020
Combustibili lichizi sintetici nesubvenţionaţi	0,4	2	4
Combustibili lichizi sintetici subvenţionaţi	2	4	6

De altfel, preocupările pe linia reducerii costurilor combustibililor lichizi sintetici s-au intensificat în ultimul timp. Astfel, în S.U.A., Departamentul Energiei, în colaborare cu firmele Lummus şi UOP studiază un nou procedeu de lichefiere a cărbunilor în amestec cu reziduuri petroliere grele, care se pare că va duce la realizarea unor costuri de lichefiere mult mai reduse atît ale investiţiei cît şi ale produselor rezultate. Deocamdată s-au iniţiat cercetări într-o instalaţie discontinuă, care va putea lichefia cîteva kilograme de amestec pe oră. Se apreciază că pe baza rezultatelor ce se vor obţine din această instalaţie pînă în anul 1987, se va putea trece ulterior la o instalaţie semi-industrială continuă.

Hydroe. Proc. 10/1984

M.L.

tehnico-ştiinţifice

Obţinerea eficientă a metil-*terţ* — butileterului

Extinderea legislaţiei cu privire la interzicerea tetraetilplumbului ca adaos la benzine a generat o extindere corespunzătoare a producţiei de metil-*terţ*-butileter în toate ţările puternic industrializate. La sfîrşitul acestui an, capacitatea mondială de producţie a metil-*terţ*-butileterului va atinge 4 850 000 t/an, din care S.U.A. dispune de o capacitate de producţie de 1 250 000 t/an.

Întrucît regulamentul Agenţiei pentru Protecţia Mediului Înconjurător din S.U.A. prevede o limită maximă de 10% metil-*terţ*-butileter în benzine, iar cele ale comunităţii vest-europene de 11%, producţia de metil-*terţ*-butileter existentă este departe de a acoperi nevoile. Astfel, în S.U.A., producţia de metil-*terţ*-butileter reprezintă abia 0,5% din consumul de benzină. Şi în alte ţări industrializate situaţia este similară, ea fiind determinată de cantităţile limitate de izobutilenă ce rezultă din fracţiunea C_4 de la instalaţiile de piroliză, care este bogată în izobutilenă.

În viitor, producătorii de metil-*terţ*-butileter se vor orienta spre utilizarea fracţiunii C_4 provenită din instalaţiile de cracare catalitică în pat fluidizat, care conţine numai 10—20% izobutilenă. Reacţia dintre izobutilenă şi metanol pentru obţinerea metil-*terţ*-butileterului este exotermă şi are loc în prezenţa unei răşini schimbătoare de ioni acide, drept catalizator. Reacţia este rapidă şi selectivă dar este limitată de echilibru. De aceea, pentru optimizarea instalaţiei de metil-*terţ*-butileter trebuie luaţi în considerare următorii factori:

— temperatura maximă nu trebuie să depăşească 92°C pentru a mări gradul de conversie a izobutilenei şi a prelungi viaţa catalizatorului; de asemenea, cu cît se folosesc temperaturi mai joase de reacţie, cu atît se reduce ponderea produselor secundare;

— raportul dintre cei doi reactanţi metanol-izobutilenă trebuie să fie cît mai mic pentru a reduce costul recuperării şi reciclării metanolului. Pentru a reduce consumurile energetice ale instalaţiei, excesul de metanol trebuie limitat în aşa fel ca acesta să poată fi eliminat cu butenele sub forma unui azeotrop. De aceea, pentru a renunţa la separarea metanolului nereacţionat, ca fracţiune ce se separă la coloana de debutanizare pe la partea superioară a acesteia, se menţine presiunea acestei coloane suficient de înaltă pentru ca metanolul să rămînă în soluţie sub forma unui azeotrop butenă—metanol. De exemplu, procentul molar de metanol în acest azeotrop creşte de la 6% la presiunea de 7 at. la 12% la circa 17 at;

— conversia izobutilenei se realizează într-o singură treaptă, cu un randament de 90 pînă la 96%. Dacă se doreşte obţinerea unui grad de conversie a izobutilenei de 99% sau mai mare, reacţia trebuie să decurgă în două trepte. In acest ultim caz, după prima treaptă, metil-*terţ*-butileterul este separat şi numai după aceea metanolul şi izobutilena nereacţionate sînt introduse în cea de-a doua treaptă de conversie. Sistemul cu două trepte de conversie este util cînd se urmăreşte separarea 1-butenei pure, sau cînd produsele nereacţionate sînt folosite în alte procese chimice ca, de exemplu, oxidehidrogenarea pentru obţinerea butadienei sau a dimerului acesteia pentru producţia de alcool nonilic;

— viaţa catalizatorului, care poate fi prelungită prin utilizarea acestuia la temperaturi cît mai joase şi prin eliminarea sau minimizarea agenţilor de activare. În instalaţiile industriale, deşi costul catalizatorului nu are o pondere mare, durata de utilizare a unei şarje de catalizator a atins doi ani sau chiar mai mult;

— puritatea metil-*terţ*-butileterului. Principalele subproduse rezultate simultan cu metil-*terţ*-butileterul sînt alcoolul butilic terţiar şi diizobutilena. Întrucît alcoolul butilic terţiar se obţine prin reacţia dintre izobutilenă şi apă, pentru prevenirea formării lui trebuie eliminată apa din materiile prime folosite înaintea introducerii acestora în instalaţie. Diizobutilena se formează prin dimerizarea izobutilenei.

Metil-*terţ*-butileterul realizat are o puritate de 97—99%. Obţinerea unui produs cu o puritate mai mare nu este necesară, întrucît cele două impurităţi existente au un indice octanic ridicat şi nu deteriorează celelalte proprietăţi ale benzinei. Pentru obţinerea metil-*terţ*-butileterului au fost puse la punct mai multe procedee, comparabile între ele, care se pot grupa în procedee cu o singură treaptă şi procedee cu două trepte.

În procedeele cu o singură treaptă, gradul de conversie a izobutilenei este de 90—96% iar fracţiunea de olefine C_4 evacuată, nereacţionată, este, în general, utilizată în procese de alchilare. În acest procedeu, fracţiunea C_4 bogată în izobutilenă este introdusă împreună cu metanolul într-un reactor în pat fix umplut cu catalizator. În cazul folosirii ca materie primă a unei fracţiuni C_4 bogată în izobutilenă (35—50%), aşa cum rezultă din piroliză, este necesară eliminarea căldurii de reacţie. În acest caz, căldura poate fi eliminată prin răcirea unei părţi a materiilor prime introduse în reactor sau prin răcirea întregii cantităţi de materii prime.

Răcirea se poate realiza şi prin utilizarea unui reactor cu fascicul tubular, în care catalizatorul este introdus în spaţiul tubular, iar în spaţiul intertubular circulă un curent de apă.

Acest tip de reactor asigură un grad de conversie mai ridicat a izobutilenei decît reactorul cu pat fix, dar costul şi durata de înlocuire a catalizatorului sînt mai mari.

Dacă se foloseşte ca sursă de izobutilenă fracţiunea C_4 provenită din procedeul de cracare catalitică în pat fluidizat, răcirea reactoarelor nu mai este necesară, întrucît creşterea temperaturii în reactor este de numai 15—30°C.

Produsele rezultate din reactor sînt trimise la coloana de debutanizare, de unde metanolul nereacţionat, împreună cu restul fracţiunii C_4 sînt evacuate pe la partea superioară şi trimise la o coloană de recuperare a metanolului. Metil-*terţ*-butileterul format este evacuat pe la baza coloanei de debutanizare.

Metanolul se recuperează în coloana de recuperare prin spălarea gazelor cu apă. Soluţia de metanol rezultată este trimisă la o coloană de stipare pentru separarea apei de metanol. Acesta din urmă este reintrodus în circuit, iar apa este recirculată la spălarea gazelor. Metanolul în gazele C_4 ce se evacuează se reduce la sub 10 p.p.m. Procedeul în două trepte se aplică numai cînd se urmăreşte reducerea practic integrală a izobutilenei în gazele ce se evacuează din instalaţie, în vederea utilizării acestora la separarea 1-butenei. În aceste condiţii,

gradul de conversie a izobutilenei depășește 99%, dacă se pleacă de la o materie primă conținînd 40% izobutilenă.
Prima treaptă de fabricație a metil-*terț*-butileterului în procedeul cu două trepte precum și secția de recuperare a metanolului sînt identice cu cele de la procedeul cu o singură treaptă. Fracțiunea de gaze ce se separă pe la partea superioară a coloanei de debutanizare, conținînd izobutilenă nereacționată și metanol în exces, este trimisă la un al doilea reactor cu pat fix, din care produsele rezultate sînt trimise la o a doua coloană de debutanizare. De aici pe la partea inferioară se separă o cantitate suplimentară de metil-*terț*-butileter care, împreună cu cea rezultată de la prima coloană, este trimisă la rezervorul de stocare, iar pe la partea superioară fracțiunea de gaze C_4 și metanolul care se trimit la instalații de recuperare a metanolului, care este recirculat în primul reactor.
În cazul în care instalația nu dispune de fracțiunea C_4 bogată în izobutilenă, se poate folosi o fracțiune de *n*-butenă, cu condiția ca aceasta să treacă întîi printr-o instalație de izomerizare.
În absența totală a unei fracțiuni C_4 conținînd izobutilenă se poate folosi ca materie primă și o fracțiune de butan—izobutan, care trebuie supusă unui proces de izomerizare și apoi unuia de dehidrogenare.
Costul metil-*terț*-butileterului este în mare măsură determinat de costul izobutilenei (respectiv, al fracțiunii din care se extrage) și de prețul la care se poate valorifica *n*-butena rezultată în paralel. În tabelul 1 se indică prețurile de la mijlocul anului 1984 din S.U.A., de pe coasta golfului unde sînt concentrate majoritatea rafinăriilor și a instalațiilor petrochimice. Prețurile sînt date în $/t.

Tabelul 1

Butani	340
Izobutenă	280
Metanol	197
Benzine neetilate	320
Toluen	349

Pentru o analiză economică comparativă s-au determinat costurile tonei de metil-*terț*-butileter în $, într-o instalație standard cu o capacitate de producție de 100 000 t/an, folosind prețurile menționate (tabelul 2).
Costurile mai mari ale instalației cu două trepte sînt justificate numai în cazul valorificării *n*-butenei în instalații de alchilare.
În tabelul 3 se prezintă costurile pe tona de metil-*terț*-butileter în cazul cînd se folosesc butene provenite de la instalațiile de cracare catalitică în pat fluidizat care au un conținut de numai 15% izobutenă.
În cazul în care se folosește ca materie primă un amestec de butene foarte sărace în izobutenă și, deci, trebuie izomerizată această fracțiune (cazul I) sau se pornește de la *n*-butan care trebuie

Tabelul 2

	Instalație cu o treaptă	Instalație cu două trepte
Costul instalației, mil. $	8,1	9,4
Costul materiilor prime:		
— fracțiune C_4, exprimat în butenă	180	180
— metanol	71	71
Utilități, catalizatori	12	22
Manoperă	24	27
Asigurări	18	20
Total cost	305	320

Tabelul 3

	Instalație cu o treaptă	Instalație cu două trepte
Costul instalației, mil. $	11,2	14,3
Costul materiilor prime		
— fracțiune C_4, exprimat în butenă	180	180
— metanol	71	71
Utilități, catalizatori	27	35
Manoperă	29	32
Asigurări	24	31
Total costuri	331	349

Tabelul 4

	Cazul I	Cazul II
Costul instalației, mil. $	27	40,5
Costul materiilor prime:		
— fracțiune C_4, exprimat în butenă	210	—
— *n*-butan	—	304
— metanol	71	71
Căldură debitată	—	(46)
Utilități, catalizatori	41	64
Manoperă	53	87
Asigurări	59	88
Cost total	437	568

izomerizat și apoi dehidrogenat (cazul II), costurile pe tona de metil-*terț*-butileter, folosind aceeași bază de prețuri, sînt date în tabelul 4.
Analiza costurilor făcută pentru aceste ultime două cazuri este numai ipotetică, în industrie neaplicîndu-se o astfel de soluție, datorită faptului că este ineficientă, costul tonei de metil-*terț*-butileter depășind cu mult pe cel al benzinei (cu circa 40% în primul caz și cu circa 80% în al doilea caz).
Din comparația costurilor tonei de metil-*terț*-butileter în funcție de diferitele materii prime ce pot fi folosite, rezultă că cea mai eficientă soluție este cea a folosirii fracțiunii de olefine C_4 rezultată din instalațiile de piroliză (în care materia primă conține 45% izobutenă) și apoi cea a folosirii fracțiunii de butene provenită din procesele de cracare catalitică în pat fluidizat, care au un conținut de izobutenă de numai 15%.
Din prezentarea acestor date, rezultă că producția de metil-*terț*-butileter-alcool va ajunge să satisfacă necesarul din acest produs pentru aditivarea benzinei numai în măsura în care se creează noi disponibilități de izobutilenă ieftină.
Aceasta este de fapt și motivul pentru care producția de metil-*terț*-butileter nu acoperă decît 45% din necesar pentru aditivarea benzinei.

M.L.

Hydroc. Proc. 10/1984

Tendințe actuale și de perspectivă în dezvoltarea tehnologiei

Un studiu de sinteză recent apărut cu privire la tendințele actuale și de perspectivă în dezvoltarea tehnologiei în industria chimică arată că principala preocupare, pe plan mondial o constituie reducerea consumurilor energetice și valorificarea superioară a subproduselor din rafinării, respectiv, obținerea une

cantităţi cît mai mari de produse valoroase prin valorificarea unei tone de ţiţei. Majoritatea marilor companii care dispun de puternice organizaţii de cercetare au elaborat programe de cercetare de lungă durată axate pe cele două obiective menţionate.

De altfel, realizările din ultimii doi-trei ani confirmă o prognoză optimistă în ceea ce priveşte creşterea eficienţei producţiei în majoritatea subramurilor industriei chimice, ca urmare a reducerii costurilor de fabricaţie, exemplul cel mai reprezentativ fiind reducerea cheltuielilor din rafinării ca urmare a folosirii de noi catalizatori mai activi care permit realizarea proceselor de fabricaţie cu consumuri energetice mai mici.

Alt exemplu de preocupare în domeniul perfecţionării tehnologiilor de fabricaţie în rezolvarea cărora se depune un amplu efort de cercetare, este cel al prelucrării apelor reziduale şi al reziduurilor de la rafinării.

În acest domeniu, se află în curs de punere la punct în fază pilot prelucrarea acestora în vederea obţinerii unui combustibil. Procedeul constă din centrifugarea reziduurilor pentru a creşte conţinutul în substanţă solidă de la 4 la 20%. Apoi, produsul rezultat este neutralizat prin alcalinizare şi supus unui proces de cracare Batelle într-un reactor (în proces continuu) la temperatura de 270°C. Din produsele rezultate se separă apa, reziduul rămas constituind un bun combustibil.

Cea mai veche şi totodată cea mai nouă subramură a industriei chimice, biotehnologia, constituie o sursă de noi produse ce se pot realiza cu costuri reduse, care vor înlocui, la sfîrşitul acestui secol, multe din produsele actuale ale industriei chimice energofage, un exemplu ce capătă în prezent tot mai mult contur fiind îngrăşămintele chimice care se apreciază că vor fi înlocuite cu microorganisme noi (realizate prin mutaţii genetice) ce vor trăi în simbioză cu grîul, porumbul şi alte cereale, oferindu-le azotul atmosferic sub o formă asimilabilă.

În actualul deceniu, în industria polimerilor, îşi fac simţită tot mai mult importanţa polimerii conductori, care vor înlocui metalele în circuitele electrice. Tot în domeniul polimerilor sintetici, se conturează o grupă de noi adezivi pentru circuitele integrate şi pentru multe alte utilizări.

În domeniul desulfurării, un nou procedeu în curs de punere la punct de către compania Diamond Energy Corp. permite reducerea conţinutului în sulf al cocsului de la 3,8% la 2,2%, situaţie în care cocsul de petrol poate fi folosit la fabricarea electrozilor.

Echiparea rafinăriilor şi a instalaţiilor petrochimice cu microprocesoare moderne cu dublă transmitere a informaţiilor, respectiv, cu transmiterea acestora în ambele sensuri vor constitui, în scurt timp, mijloace eficiente pentru controlul operaţiilor, al materiilor prime şi al energiei, ce se apreciază că vor contribui la reducerea în continuare a cheltuielilor de prelucrare.

Pe linia îmbunătăţirii randamentelor energetice la transformarea energiei termice în energie electrică, anul acesta se construieşte în California o instalaţie de 6,5 MW la care randamentul ce se speră să se obţină va fi cu 150% mai mare decît cel realizat pînă în prezent, pe baza ciclului Kalina, care constă într-o îmbunătăţire a ciclului Rankine prin introducerea unei faze suplimentare de distilare. Această fază este necesară, întrucît procesul foloseşte două fluide pentru obţinerea aburului, şi anume, amoniacul şi apa. În comparaţie cu ciclul Rankine, ciclul Kalina necesită un consum mai redus de combustibil pentru obţinerea aburului, permite atingerea unor presiuni mai mari pentru antrenarea turbinei şi necesită presiuni mai mici pentru condensare.

Hydroc. Proc. 10/1984

M.L

Procedeul Braun pentru obţinerea amoniacului cu consumuri energetice reduse

Autorii procedeului aplicat pe scară industrială în opt instalaţii afirmă că acesta este cel mai eficient procedeu din punct de vedere energetic pentru obţinerea amoniacului.

Fazele de fabricare a amoniacului prin acest procedeu, ce foloseşte ca materie primă gazele naturale sînt următoarele: desulfurarea materiei prime, reformarea primară, reformarea secundară, conversia catalitică a oxidului de carbon, utilizînd atît catalizatori de temperaturi ridicate cît şi catalizatori de temperaturi joase, eliminarea bioxidului de carbon, metanizarea, uscarea cu ajutorul sitelor moleculare, purificarea criogenică, comprimarea şi sinteza. Caracteristice procedeului sînt reformarea primară în condiţii moderate, reformarea secundară cu exces de aer, purificarea criogenică a gazului de sinteză, sinteza amoniacului în reactoare adiabatice şi recuperarea hidrogenului din gazele purjate.

Excesul de aer folosit în reformerul secundar permite reducerea temperaturii la reformarea primară de la 815°C (cît este în majoritatea instalaţiilor convenţionale de amoniac) la 700°C, reducînd în mod corespunzător consumul de combustibil.

În instalaţia de purificare criogenică, este eliminat excesul de azot pentru ca raportul dintre hidrogen şi azot să fie de 3:1 înainte de introducerea gazelor în reactorul de sinteză a amoniacului. Cu acest prilej, se separă şi metanul şi argonul, întrucît obţinerea unui amestec pur de hidrogen şi azot permite obţinerea unor randamente mari de conversie a acestora în amoniac (respectiv, o presiune de lucru mai redusă şi, deci, o cantitate de energie necesară comprimării mai mică).

Reactorul de sinteză folosit este simplu, atît din punct de vedere constructiv cît şi operaţional. Fiecare reactor este echipat cu cîte un singur strat de catalizatori. Schimbul de căldură are loc în afara reactorului. După epuizare, catalizatorul este evacuat din reactor prin vacuum, întrucît s-a renunţat la utilizarea coşurilor pentru catalizatori, cu toate cheltuielile aferente acestora şi manipulării lor.

O altă îmbunătăţire adusă în acest procedeu constă din returnarea gazelor purjate la instalaţia de purificare criogenică pentru recuperarea hidrogenului, fapt ce duce la reducerea dimensiunilor instalaţiilor de reformare şi de purificare, precum şi la reducerea costurilor.

În instalaţiile ce folosesc procedeul Braun, compresorul de aer pentru proces este acţionat de o turbină cu gaz din care, gazele arse rezultate sînt folosite la preîncălzirea aerului necesar combustiei în reformerul primar, economisind importante cantităţi de combustibil.

Turbina cu gaz folosită în procedeul Braun constituie o îmbunătăţire substanţială în randamentul energetic al instalaţiei, întrucît în timp ce într-un ciclu Rankine randamentul de conversie în lucru mecanic a energiei existente în combustibil este de 25—30%, în cazul turbinei cu gaz se obţine lucru mecanic cu un randament de circa 25% şi căldură pentru reformerul primar (circa 68%), aşa încît randamentul total al acestui ciclu combinat este de 92—94%.

Ca urmare a acestor îmbunătăţiri în comparaţie cu procedeele convenţionale, în procedeul Braun consumul de energie este cu 25—33% mai redus.

O instalaţie recent pusă în funcţiune prin acest procedeu a demonstrat un consum net de energie de 6,70 Gcal/t de amoniac care include de fapt un consum de gaze naturale total de 7,19 Gcal/t şi un export de abur de 18 at de 1,49 Gcal/t. Consumul de enegie electrică (calculat la o conversie de 2 530 kcal/kWh, care include o eficienţă de conversie a energiei termice în energie electrică de 34%) este de 0,27 Gcal/t.

Aceste date au fost colectate din instalaţii în timp ce produceau 75% din amoniac sub formă lichidă şi 25% sub formă de gaz.

Din punctul de vedere al valorii de investiţii, autorii procedeului susţin că o instalaţie Braun este mai ieftină decît o instalaţie convenţională de capacitate egală, datorită faptului că reformerul primar, care este utilajul cel mai scump din instalaţie, este cu o treime mai mic, iar folosirea în sinteză a unui gaz foarte pur duce la reducerea dimensiunilor instalaţiilor respective.

În ceea ce priveşte costul turbinei cu gaze care înlocuieşte turbina cu abur, aceasta din urmă este mai ieftină ca echipament individual dar dacă se adaugă costul condensatoarelor, pompelor, turnurilor de răcire şi a cazanului necesar obţinerii aburilor, costurile totale devin egale cu cele ale turbinei cu gaze.

Autorii procedeului Braun susţin că acesta este mai flexibil în exploatare decît oricare alt procedeu de sinteză a amoniacului, iar activitatea catalizato-

rului de sinteză poate fi menţinută o perioadă mai îndelungată decît în alte procedee, datorită folosirii în sinteză a unui amestec foarte pur de hidrogen şi azot, singura impuritate existentă fiind argonul în proporţie de 0,25%. Ţevile şi catalizatorul reformerului primar au o durată de funcţionare mai mare, datorită faptului că funcţionează la temperaturi mai mici (700°C). Experienţa practică a confirmat că durata de utilizare a catalizatorului din reformerul primar este de 4—6 ani.

Factorul de funcţionare a instalaţiilor Braun, respectiv, numărul de ore dintr-un an în care acestea au produs amoniac raportat la numărul de ore total şi exprimat în procente, este de 87,2—89,3. Durata de punere în funcţiune a unei instalaţii Braun este de 48 de ore după o oprire de 3 zile.

În ultimii doi ani au fost puse în funcţiune două noi instalaţii de amoniac după procedeul Braun, şi anume, instalaţia de amoniac nr. 4 de la Ludwigshafen din R. F. Germania şi instalaţia D aparţinînd Companiei Olandeze de Azot la Sluiskil.

Instalaţia BASF avînd o capacitate de 1 360 t/zi conţine o serie de îmbunătăţiri, în comparaţie cu instalaţiile anterioare, dintre care se menţionează:

— un raport abur: carbon mai mic de trei;

— o instalaţie BASF-MDEA pentru eliminarea bioxidului de carbon;

— un generator electric pentru recuperarea energiei de la expandarea gazelor din instalaţia de purificare;

— folosirea de schimbătoare de căldură cuplate la instalaţia de sinteză a amoniacului;

Consumul total de energie (incluzînd materia primă, combustibilul şi energia electrică, precum şi exportul de abur) a fost de 6,70 Gcal/t de amoniac.

Instalaţia montată în Olanda dispune de o capacitate de producţie de 1 500 t/zi amoniac şi foloseşte gaze de cocserie drept combustibil pentru reformare. Producţia efectivă de amoniac a atins în luna mai 1984 113% din capacitatea proiectată.

Nitrogen 151/1984

M.L.

O adevărată revoluţie tehnico-ştiinţifică în industria ceramicii

Deşi tehnologia unora dintre produsele ceramice aparţine preistoriei, industria ceramică fiind una dintre cele mai vechi ramuri industriale, în actualul deceniu s-au obţinut unele realizări ce i-au determinat pe specialişti să aprecieze că această ramură va trece pînă la sfîrşitul acestui veac printr-o adevărată revoluţie tehnico-ştiinţifică.

Cercetările intense efectuate în acest domeniu în Japonia şi S.U.A. şi în mai mică măsură în Europa şi Australia au permis obţinerea unor produse noi, cu aplicaţii largi în electronică şi construcţii de maşini unde acestea tind să înlocuiască metalele.

Fabricate, în general, din materii prime ieftine şi abundente, ca: siliciu, feldspaţi, caolin etc., noile produse ceramice prezintă, spre deosebire de metale, dezavantajul că nu pot fi prelucrate mecanic după ce au fost formate şi sinterizate, precum şi dezavantajul că sînt friabile. Cu toate aceste dificultăţi majore, unele produse ceramice încep să înlocuiască metalele, datorită faptului că sînt foarte dure, foarte rezistente la frecare şi la atacul agenţilor chimici, şi, totodată, foarte rezistente la temperaturi ridicate. Datorită noilor tehnologii elaborate sau în curs de elaborare, noile produse ceramice tind să înlocuiască metalele, în general, şi aşa-numitele metale strategice, cum sînt cromul şi cobaltul. Cercetările efectuate pînă în prezent au ajuns la concluzia că sînt şi pot fi găsite sute şi chiar mii de materiale ceramice noi, cele mai importante grupe fiind alumina, carbura de siliciu, nitrura de siliciu, silicea, oxidul de zircon şi sialonul (Si—Al—O—N).

Dezvoltarea pe care o va cunoaşte producţia noilor produse ceramice pe plan mondial este estimată de către specialiştii Institutului Tehnologic din Massachusetts că va atinge 17 mrd. $ în anul 1995, din care Japonia singură va produce produse ceramice în valoare de 9 mrd. $ iar S.U.A. 7 mrd. $.

În laboratorul companiei britanice Rolls-Royce se apreciază că piesele confecţionate din nitrură de siliciu, din carbon şi din sialon vor putea înlocui multe repere din turbinele cu gaz, permiţînd acestora funcţionarea la temperaturi mai ridicate, cu randamente energetice sporite. Izolaţiile termice pe bază de oxid de zirconiu vor prelungi durata de funcţionare a reperelor metalice supuse unor temperaturi ridicate.

Turbinele ceramice vor consuma la puteri egale mai puţin combustibil şi vor fi mai uşoare decît cele metalice. De asemenea, ele vor avea o durată mai mare de utilizare.

În prezent, în unele tipuri de turbine, temperatura de lucru în jurul paletelor o depăşeşte cu 200°C pe cea de topire a aliajelor din care acestea sînt confecţionate, aşa încît s-a recurs la răcirea cu aer prin interior a acestora. Paletele ceramice nu au nevoie de răcire interioară, ceea ce simplifică mult construcţia turbinei şi măreşte considerabil siguranţa de funcţionare a turbinei.

Dintre materialele ceramice noi realizate pînă acum, nitrura de siliciu s-a dovedit a avea o rezistenţă la tensiune suficientă pentru a putea fi folosită la construcţia paletelor.

Întrucît din punct de vedere calitativ piesele confecţionate trebuie să fie toate fără nici un defect, în noua industrie ceramică s-au introdus metode de control nedistructive ca, de exemplu, controlul cu raze X la absolut toate piesele.

În contrast cu unele companii japoneze şi nord-americane care şi-au axat activitatea de cercetare pe obţinerea unui număr maxim de componente de motoare, compania Rolls-Royce şi-a limitat cercetările la obţinerea a numai două sau trei repere ceramice la un motor. Printre acestea figurează paletele pentru turbină la un motor de helicopter, precum şi inele de etanşare.

Cercetări similare se efectuează şi în laboratoarele industriei sticlei. Comparaţii corecte între costurile de producţie ale reperelor metalice şi ale celor ceramice nu pot fi efectuate, întrucît în timp ce pentru primele există tehnologii bine puse la punct, pentru ultimele, tehnologiile sînt abia în curs de elaborare. Din ce se ştie pînă acum, se poate afirma că nitrura de siliciu este unul dintre cele mai ieftine materiale ceramice noi şi, ca urmare, îşi va găsi multiple utilizări.

În prezent, ea este sintetizată cu ajutorul unui aditiv (o sticlă folosită ca liant) şi presată în formele dorite la temperatura de 1 800°C.

Se încearcă, în paralel, obţinerea obiectelor prin injecţie la aceleaşi temperaturi. După formarea obiectelor sub presiune, ele sînt răcite şi aduse la presiunea normală.

O altă variantă tehnologică ce se cercetează constă din presarea pulberilor de siliciu în forme, la cald, urmată de tratarea pieselor finite cu un curent de azot, la temperaturi înalte pentru trecerea siliciului în nitrură de siliciu. După părerea experţilor, introducerea reperelor ceramice în industria de automobile este o acţiune de lungă durată, dată fiind experienţa şi dotarea fabricilor de automobile pentru producţia de repere metalice, pe de o parte, şi a inerţiei, pe de altă parte.

Cu toate acestea, se apreciază că în fabricaţia de compresoare sau motoare cu cilindri opuşi piesele ceramice vor pătrunde înaintea celor din industria turbinelor cu gaz.

Cercetările privind folosirea de repere din nitrură de siliciu la turbinele cu gaz au început în Anglia în anii '60. Întrucît nitrura de siliciu nu poate fi densificată decît prin presare la temperaturi ridicate, la Universitatea din New Castle s-a pus la punct un nou material ceramic prin adaosul de aluminiu şi oxigen, ce a fost denumit sialon (Si—Al—O—N) care poate fi format prin procedee convenţionale. Sialonul are proprietăţi fizice superioare nitrurii de siliciu, este foarte rezistent şi păstrează proprietăţile nitrurii de siliciu la temperaturi înalte.

Sialonul a fost lansat pe piaţă în două tipuri, dar din cercetările efectuate a rezultat că sînt posibile sute de variante. Primul tip, denumit Sialon 101 este compus din granule de beta sialon şi un liant de sticlă, ce permite utilizarea acestuia pînă la temperaturi de 1 000°C, după care sticla se înmoaie. El poate fi folosit la fabricarea a numeroase repere în industria de automobile (repere de motoare).

Cel de-al doilea tip — Sialon 201 — poate fi utilizat pînă la temperaturi de

1 400°C, întrucît ca liant se foloseşte o masă cristalină de itriu-aluminiu.
Producţia industrială de pulberi de siliciu şi de sialon a început încă din anul 1983, urmînd ca cumpărătorii să-şi confecţioneze singuri reperele dorite pe baza tehnologiilor oferite de compania producătoare de pulberi, în funcţie de mărimea şi forma pieselor respective.
Una din primele utilizări ale sialonului este la tăierea metalelor. Licenţe în acest sens au fost cedate firmelor Rolls-Royce din Anglia, Sandvik din Suedia şi Kennametal din S.U.A.
Datorită rezistenţei deosebite a sialonului la uzură, acesta şi-a găsit aplicaţii şi în sudarea metalelor. Cîrligele sau dispozitivele de prindere a pieselor confecţionate din sialon au o durată de funcţionare de 700 de ori mai mare decît cea a celor confecţionate din oţel, ceea ce, în cazul liniilor automate de sudură, prezintă o importanţă deosebită.
Duzele de sudură confecţionate din sialon sînt utilizate în industria aerospaţială. Filierele şi tuburile de extrudere din sialon utilizate la extruderea prăjinilor şi a ţevilor metalice au o durată de utilizare de 30 de ori mai mare decît materialele convenţionale utilizate pînă în prezent.
De asemenea, din sialon s-au confecţionat repere destinate extruderii alamei, cuprului, precum şi a oţelurilor înalt aliate la temperaturi ridicate.

Se prevede că sialonul va fi utilizat la confecţionarea de garnituri şi dispozitive de etanşare în industria nucleară, în industriile chimică, farmaceutică şi alimentară, întrucît este rezistent la acţiunea tuturor agenţilor chimici cu excepţia acidului fluorhidric.

În perspectivă, cea mai largă utilizare a pieselor ceramice va fi în industria de automobile, întrucît înlocuirea pieselor metalice, cu piese ceramice va duce la importante economii de combustibili, ca urmare a funcţionării motoarelor la temperaturi mai ridicate, în paralel cu reducerea emisiunilor de noxe şi cu o mai mare flexibilitate privind utilizarea combustibililor şi a lubrifianţilor. Din experienţele efectuate pînă în prezent, a rezultat că la un motor Diesel, tacheţii confecţionaţi cu discuri din sialon nu au prezentat nici o uzură după 60 000 km. Dacă la nivelul anului 1990 numai 10—20 din reperele auto vor fi confecţionate din materiale ceramice, producţia acestora va depăşi un miliard de dolari.

După părerea specialiştilor, noua industrie ceramică se găseşte abia la început, ea fiind sugestiv comparată cu nivelul atins de industria materialelor plastice la nivelul anilor '30, aşa că pentru a atinge nivelul optim îi mai trebuie o jumătate de secol.

În turnătoriile de metal, matriţele de sialon îşi vor găsi o largă utilizare, datorită faptului că se poate extinde turnarea continuă sub presiune.

Inerţia biologică a sialonului a permis utilizarea acestuia la confecţionarea unor proteze uşoare de articulaţii.

Alte materiale ceramice noi sînt compoziţiile ceramice. Termenul de compoziţie nu este nou şi este folosit de mulţi ani pentru unele aliaje de litere în tipografie sau pentru aliajele de autofricţiune. În prezent, acest termen a început să fie folosit pe scară cît mai largă, atît în industria materialelor plastice, în cazul unor amestecuri neomogene, cît şi în industria ceramică.
Printre acestea, trebuie menţionat Keralloy, care constă dintr-o folie metalică acoperită cu o sticlă ceramică, ce va cunoaşte o largă utilizare în industria electronică.
ECN 1150/84

M.L.

Perspective actuale în industria enzimelor

Enzimele sînt apreciate şi valorificate în funcţie de activitatea lor catalitică şi nu de greutatea acestora. Ele se extrag fie din resurse animale sau vegetale fie, mai ales în ultimul timp, din microorganisme naturale sau care au suferit modificări genetice.
Utilizarea enzimelor de către omenire datează din vremuri îndepărtate, chiagul folosit la coagularea brînzei din lapte fiind unul din numeroasele exemple de utilizare a enzimelor încă din preistorie. În America centrală carnea, tare este pusă în contact cu fructul papaya pentru a se înmuia, iar incaşii obţineau băuturi alcoolice de tipul berii prin fermentarea porumbului.
De la primele utilizări ale enzimelor au trecut milenii, dar o adevărată exploatare ştiinţifică a activităţii acestora se apreciază că a început abia acum, cînd cercetările ştiinţifice au permis nu numai izolarea lor dar şi obţinerea de enzime noi, necunoscute pînă în prezent.
La ora actuală, dintre toate procedeele enzimatice noi, cel care cunoaşte cea mai largă răspîndire este hidroliza enzimatică a amidonului din cereale, cu formare de glucoză şi sirop de fructoză. În S.U.A., se produc în prezent circa 4 mil. t/an sirop de fructoză din amidon, cantitate ce reprezintă 30% din totalul consumului de zaharuri, şi se apreciază că în viitorul apropiat ponderea siropului de fructoză va creşte la 55%. În ţările vest-europene şi în Japonia producţia de sirop de fructoză reprezintă abia 15% din consumul total de zahăr şi se apreciază că el va creşte, în continuare, datorită unei serii de avantaje, dintre care trebuie menţionate două: materia primă (cerealele) nu se degradează în timpul depozitării ca sfecla de zahăr şi instalaţiile de obţinere a fructozei funcţionînd continuu şi nu în campanii, sînt mai reduse din punct de vedere dimensional decît instalaţiile pentru fabricarea zahărului din sfeclă.
Procedeul de obţinere enzimatică a fructozei este relativ nou. În anii de după cel de-al doilea război mondial, s-a pus la punct un procedeu de obţinere enzimatică a glucozei din amidon cu ajutorul amilazei (obţinută din microbi prin culturi) renunţîndu-se astfel la hidroliza acidă. Apoi s-au pus la punct tehnologii corespunzătoare pentru obţinerea glucozizomerazei, care transformă glucoza în fructoză, aşa încît la începutul anilor '70, producţia industrială a siropului de fructoză a devenit o realitate.
În jurul anului 1960 lipsa materiei prime necesare obţinerii chiagului pentru coagularea brînzeturilor a generat noi cercetări pentru înlocuirea acestuia. Efectul acestor cercetări l-a constituit obţinerea pe cale microbiologică a reninei, care în prezent este utilizată pe scară largă. Tot în anii '60, s-a realizat pe cale microbiologică proteaza, care a fost iniţial utilizată ca adaos la detergenţii destinaţi spitalelor.
Astăzi proteaza este folosită ca adaos în majoritatea detergenţilor în cele mai multe ţări.
Din producţia mondială de enzime, cele patru enzime menţionate reprezintă 80%, valoarea lor atingînd pe plan mondial 285 mil. $, aşa cum rezultă din tabelul 1, în care se prezintă şi o prognoză privind evoluţia producţiei mondiale a acestor enzime pînă în anul 1990, exprimată în mil. $.

Tabelul 1

	1984	1990
Alfa amilază	15	25
Amilglucoxidază	30	50
Glucozizomerază	30	40
Protează alcalină	150	220
Renină	60	75
Total	285	410

Ţinînd seama de această dinamică şi de faptul că valoarea producţiei acestor enzime reprezintă doar 80% din valoarea producţiei mondiale de enzime, se poate estima că la nivelul anului 1990, producţia mondială de enzime va depăşi 500 mil. $.
Dacă pînă în prezent în fabricaţia enzimelor s-au specializat unele companii care vînd produsele lor consumatorilor (compania daneză Novo dispune de cea mai mare capacitate de fermentaţie), în momentul de faţă o serie de companii mari consumatoare de enzime au început să le producă în instalaţii proprii. Ca urmare a acestei tendinţe, preţul enzimelor a scăzut în ultimii doi ani. Astfel preţul glucoizomerazei pe tona de sirop de fructoză a scăzut de la 11 la 5,5 $. În ceea ce priveşte proteaza alcalină, aceasta a pătruns în toate ţările. Pe ansamblul Europei, se apreciază că proteaza alcalină se utilizează în circa 50% din detergenţii folosiţi, în Anglia fiind utilizată la toţi detergenţii. În S.U.A., această enzimă se aplică în 15% din detergenţii folosiţi, ea fiind utilizată şi în detergenţii lichizi. Mulţi observatori apreciază că în scurt timp proteaza alcalină va fi utilizată în cel puţin 50% din detergenţii folosiţi.

În ceea ce privește renina de proveniență microbiană, întrucît prețul acesteia la același efect util este la jumătatea prețului reninei din chiag, intrînd în prețul de cost al brînzei cu numai 0,4 cenți/kg față de 0,8 cenți/kg cît reprezintă prețul chiagului, în S.U.A. se folosesc anual 3 mil. l soluție de renină de origine microbiană, iar în Europa circa 5 mil. l. Enzimele microbiene au început să fie folosite și în alte procese ale industriei alimentare, ca hidroliza lactozei, fabricarea berii (în special a celei cu valoare calorică mică), obținerea de arome pentru brînzeturi etc.

Pentru viitorul apropiat, se întrevede o extindere a utilizării enzimelor pentru înlocuirea unor catalizatori existenți, în diagnosticele medicale și în mijloacele de control al mediului înconjurător. În anii '90 se apreciază că enzimele vor fi utilizate drept catalizatori în procese industriale de aminare, hidroxilare și oxidare întrucît, în prezența lor, reacțiile decurg în condiții blînde, cu consumuri reduse de energie și cu randamente mari. Primii pași în acest domeniu au fost deja făcuți de o serie de companii japoneze, europene și nord-americane în fabricarea industrială a amino-acizilor, cu ajutorul biocatalizatorilor. Numai în cazul diagnosticelor medicale prin procese enzimatice se apreciază că anual consumul de enzime va cunoaște o creștere de 15%, ca urmare a înlocuirii actualelor procedee analitice, ce folosesc atomii marcați, cu procedee enzimatice. Elaborarea unor noi metode de analiză cu ajutorul enzimelor pentru diagnostice medicale precise și rapide determină pe unii specialiști să aprecieze că pînă la sfîrșitul acestui secol producția acestor enzime va atinge pe plan mondial 1 mrd. $.

Un nou domeniu amplu de utilizare a enzimelor este cel al prelucrării deșeurilor și mai ales, a apelor reziduale, datorită necesității de a accelera procesele de epurare cît și necesității ca în aceste procese să nu fie folosiți agenți agresivi pentru mediul înconjurător. De aceea, se apreciază că procedeele enzimatice de epurare vor cunoaște o extindere foarte rapidă în viitorul apropiat, noile instalații ce urmează a se realiza în acest scop avînd prețuri relativ mici, care se amortizează rapid, dat fiind costul relativ redus al instalației de epurare propriu-zise.

În prezent, se efectuează ample cercetări pentru deshidratarea pe cale enzimatică a șlamurilor, în vederea reducerii costului acestor procese și în vederea arderii acestora fără adaos de combustibil. Aceste perspective au determinat pe unii experți să aprecieze că la sfîrșitul acestui secol producția mondială de enzime destinată prelucrării deșeurilor și apelor reziduale va atinge circa 500 mil. $.

Desigur, toate aceste realizări vor fi rezultatul eforturilor ce se depun pe plan mondial în activitatea de cercetare în domeniul enzimelor în care toate realizările de pînă acum permit să se întrevadă noi descoperiri, cu efecte economice mult mai mari.

Cercetările ce se efectuează în prezent în domeniul enzimelor sînt orientate spre următoarele obiective:

— obținerea unei productivități mai mari a microorganismelor în producția de enzime, în vederea reduceri costurilor acestora;

— tehnici noi de separare și purificare a enzimelor;

— obținerea unei noi serii de enzime și, în special, de enzime robuste, menite să își mențină activitatea enzimatică la temperaturi mai ridicate decît cele ce sînt produse în prezent în Japonia și Noua Zeelandă, obținute cu ajutorul unor microorganisme izolate din izvoarele de ape termale;

— obținerea de noi enzime cu ajutorul ingineriei genetice;

— studierea structurii enzimelor și a relației dintre structură și proprietăți.

Experții estimează că, înainte chiar de sfîrșitul acestui deceniu, oamenii de știință vor fi capabili să sintetizeze prin mutații genetice sau prin alte tehnici noi enzime cu proprietăți funcționale noi care vor duce, în final, la o restructurare fundamentală a industriei și agriculturii și care vor permite utilizarea unor tehnologii cu totul deosebite de cele convenționale folosite în prezent, menite să asigure producția de bunuri materiale cu consumuri energetice substanțial reduse.

Aceste premise au determinat pe unii specialiști să aprecieze că valoarea producției mondiale de enzime va atinge la sfîrșitul acestui secol 2,5 mrd. $, cifră deloc lipsită de importanță mai ales dacă se compară cu actuala producție mondială de catalizatori care este estimată la 1 mrd. $.

Oricum, enzimele constituie una din subramurile cele mai dinamice a bioingineriei, care ea însăși cunoaște cel mai ridicat ritm de dezvoltare din întreaga industrie chimică în prezent și în viitorul apropiat. În studiile privind dezvoltarea în ansamblu a economiei mondiale, bioenergia împreună cu electronica constituie ramurile cele mai dinamice de dezvoltare a producției cu profunde implicații pozitive în viața de fiecare zi a întregii omeniri.

ECN 1150/84

M.L.

Noi compoziții nemetalice cu largi perspective de utilizare

Termenul de compoziție aplicat în trecut multor aliaje de antifricțiune a fost extins în prezent la amestecuri nemetalice care permit obținerea unor repere cu rezistențe fizice deosebite ce și-au găsit, în ultimii ani, multiple utilizări și în industria aerospațială. Ca lianți în aceste compoziții se folosesc fie polimeri organici, fie materiale ceramice, iar ca elemente de rezistență, fibre de sticlă, de carbon, de carbură de siliciu.

Recent, compania britanică ICI a pus la punct o tehnologie de fabricare a fibrelor de oxid de aluminiu iar compania vest-germană Enka produce la Frankfurt fibre de silice pentru obținerea unor noi compoziții. Cercetări cu privire la obținerea de noi fibre ceramice efectuează și companiile nord-americane Du Pont, General Electric și Dow Corning. Pentru moment, costul noilor fibre realizate încă nu permite o foarte largă utilizare a acestora și, de aceea, principalul obiectiv de cercetare în acest domeniu îl constituie punerea la punct a unor tehnologii care să permită obținerea fibrelor cu costuri mai mici.

Fibrele de carbon împreună cu o gamă largă de rășini termorigide ca lianți, sînt compoziții ce au început să fie tot mai larg utilizate în industria aerospațială, unde greutatea specifică a materialelor folosite are o importanță deosebită, fiecare kilogram de material folosit în plus reprezentînd un consum suplimentar de combustibil de sute de dolari pe toată durata de utilizare a acestuia.

Compania ICI realizează compoziții cu proprietăți deosebite pentru confecționarea unor repere din industria aerospațială din fibre de carbon și polietercetonă (Peek) ca liant. Noile compoziții, conținînd în medie circa 68% fibre de carbon și 32% Peek, sînt cu 30% mai ușoare decît aluminiul, au o rezistență deosebită, o absorbție redusă de apă și solvenți, iar materialul din reperele confecționate este reutilizabil după uzarea acestora. Tehnologiile puse la punct în ultimii ani pentru realizarea de compoziții cu polimeri aromatici ca lianți, permit obținerea de repere cu proprietăți izotropice sau cu mai multe direcții unidimensionale de rezistență maximă. Panourile confecționate din astfel de compoziții sînt presate la temperaturi de 360—370°C.

Introducerea de noi materiale în industria aeronautică implică o foarte îndelungată testare prealabilă a acestora, așa încît se apreciază că o largă utilizare a compozițiilor în industria de avioane și helicoptere va avea loc abia după anul 1990, cînd producția acestora va depăși 5 000 t/an față de numai 1 000 t/an cît este în momentul de față.

Compania ICI se preocupă, de asemenea, de găsirea unor compoziții de fibre de sticlă cu Peek, precum și a unor compoziții în care să fie folosite împreună fibre de sticlă și fibre de carbon.

În ceea ce privește compozițiile pe bază de fibre de carbon ce încep să fie tot mai larg utilizate în industria aerospațială, acestea nu au costuri care să permită folosirea lor în industria de automobile, prețul unui kilogram de fibre de carbon realizate din poliacrilonitril fiind de circa 44 $. În prezent, se studiază posibilitatea obținerii de fibre de carbon din materiale mult mai ieftine ca, de exemplu, gudroanele, situație în care prețul fibrelor de carbon se va reduce substanțial.

ECN 1150/'84

M.L.

Dezvoltări în tehnologia de granulare a îngrăşămintelor

Îngrăşămintele pot fi granulate prin 4 tehnologii de bază: granularea materialelor uscate amestecate cu apă sau abur, sau cu amîndouă, proces în care reacţiile chimice nu sînt esenţiale: granularea materialelor amestecate — uscate, cu apă sau abur, sau cu amîndouă — şi adăugarea de materiale care reacţionează chimic; granularea nămolului, în care materialele ce urmează să fie granulate sînt formate prin reacţii chimice şi materialul introdus în granulator conţine o cantitate importantă de apă; granularea topiturii, în care granulele se formează prin răcirea unei topituri fluide calde care nu conţine virtual apă.

Probabil că cea mai importantă realizare în tehnologia îngrăşămintelor granulate în ultima decadă, constă în introducerea şi răspîndirea largă a reactorului tubular, în special datorită evitări problemelor de formare a crustelor. Reactorul tubular poate fi uşor montat în instalaţiile existente şi în foarte multe locuri a şi fost instalat în timpul reamenajării instalaţiilor existente de amonizare-granulare. Recent o realizare în acest domeniu a constat în introducerea reactorului cu tub transversal presurizat, care lucrează la o presiune de 2—6 kg/cm².

Un avantaj important al reactoarelor tubulare constă, însă, în reducerea cantităţii de material recirculat, ceea ce duce la o creştere a capacităţii lor. În instalaţiile nou proiectate, este posibil să se utilizeze instalaţii mai mici şi în acest fel să se reducă cheltuielile de investiţii.

Mijlocul cel mai uşor de a reduce reciclul constă în îndepărtarea apei din materialele de alimentare. Aceasta se poate obţine prin mai multe căi.

Un procedeu care are o cantitate redusă de material recirculat (între 1 şi 2) este compactarea. Deoarece procedeul funcţionează cel mai bine la un nivel de umiditate scăzut, în general sub 1,5%, nu sînt probleme privind faza lichidă. În ultimii ani a crescut mult interesul pentru procedeul de compactare, nu atît din cauza cantitităţii scăzute de material recirculat, cît datorită faptului că este un procedeu simplu, relativ ieftin şi că prin el se pot obţine uşor şi repede loturi mici de formulări diferite. În plus, deoarece nu necesită temperatură înaltă, este un sistem cu un consum scăzut de energie. Întrucît consumul de energie este un factor important pentru industrie, integrarea unor instalaţii cu consum mic de energie în complexele de îngrăşăminte este considerată un scop important.

Un alt factor care afectează industria de îngrăşăminte este calitatea materiei prime, în special cea a rocii fosfatice, şi a produselor care derivă din ea. Cantităţi mari de impurităţi în acidul fosforic influenţează formarea cristalelor şi calitatea produsului final. S-au făcut cercetări şi s-au pus la punct procedee atît pentru îndepărtarea impurităţilor din acidul fosforic, cît şi pentru utilizarea cu succes a materiilor prime impure. În încheiere, în ceea ce priveşte instalaţiile de granulare, ultima dezvoltare importantă este utilizarea granulatorului cu strat fluidizat.

Phosphorus and Potassium nr. 136, mart.—april. 1985, p. 26

L.B.

Îndepărtarea cadmiului din acidul fosforic

Unele roci fosfatice conţin, printre alte impurităţi, şi cadmiu, care trece în acidul fosforic de cale umedă şi, de aici, în îngrăşăminte şi, respectiv, în alimente. Pentru îndepărtarea cadmiului din acidul fosforic de cale umedă, societatea Uranium Pechiney a pus la punct un procedeu de flotare ionică în patru trepte: pretratarea acidului fosforic brut, complexarea ionului de cadmiu, flotarea şi îndepărtarea precipitatului, filtrarea acidului fosforic fără cadmiu.

Deşi tratarea acidului fosforic de cale umedă este o operaţie costisitoare, ea este indispensabilă. Procedeul de pretratare pus la punct de societatea Uranium Pechiney cuprinde 3 trepte: răcirea, clarificarea şi reducerea. Prima treaptă este necesară pentru a permite reactivului adăugat ulterior să formeze un complex cu cadmiul; se utilizează numai dacă acidul are o temperatură de peste 60°C.

După răcire, trebuie îndepărtate din acid unele materiale aflate sub formă de suspensii. Aceasta se obţine într-un rezervor static, mare, înzestrat cu mecanism de răzuire; eficienţa acestuia se îmbunătăţeşte prin utilizarea unui floculant. Nămolul extras din vasul de clarificare poate să conţină 300—350 g/l solide şi este recirculat la rezervorul de descompunere a rocii din instalaţia de acid sulfuric, pentru a reduce pierderile de acid. Acidul clarificat, care conţine mai puţin de 50 mg/l materiale sub formă de suspensii, este apoi redus, pentru ca toată cantitatea de fier prezent să fie în formă bivalentă. Experienţele făcute în laborator şi în instalaţiile-pilot au demonstrat că o reducere puternică a fierului face să crească considerabil eficacitatea agentului de complexare. Cadmiul este apoi separat din acidul fosforic prin adăugarea unui fosfat organic, cu care el va forma un complex insolubil. Fosfatul organic este un agent activ de suprafaţă disponibil pe piaţă. Reacţia are loc în trei vase cu agitare, unul pentru o amestecare preliminară şi două pentru a permite ca reacţia să fie completă. Această operaţie se face sub o atmosferă de azot, pentru a se preveni reoxidarea acidului redus. Timpul de menţinere este relativ scurt, maximum 30 min, şi precipitatul format este fin dispersat. Flotarea precipitatului se realizează într-un generator de bule, ceea ce duce la o mărire a viscozităţii acidului fosforic. Flotarea durează numai cîteva minute, utilizînd 0,5 m^3 aer/m^3 acid; nu este necesar să se utilizeze azot ca gaz de flotare, datorită timpului scurt de contact.

Spuma obţinută este foarte uscată şi este lăsată să cadă pe un filtru, care asigură o recuperare maximă de acid şi permite evacuarea cadmiului sub forma unui concentrat care conţine cîteva g/l. Randamentul de îndepărtare a cadmiului este de 90—95%, ceea ce reduce conţinutul de cadmiu al acidului de la 70 la mai puţin de 5 mg/l.

Pentru a preveni deteriorarea acoperirilor cu cauciuc ale instalaţiei de îndepărtare a cadmiului, acidul fosforic fără cadmiu este filtrat prin ghips pe filtre continue preacoperite. Prin această operaţie se îndepărtează toate urmele de agent de complexare şi, dacă există, produsele de degradare.

Consumul de agent de complexare constituie factorul principal în cheltuielile de exploatare. Procedeul de îndepărtare a cadmiului costă cu 50% mai puţin decît procedeele care utilizează extracţia cu solvent. Întrucît procedeul are unele trepte comune cu procedeul de îndepărtare a uraniului, poate fi integrat cu acesta.

Phosphorus and Potassium, nr. 137, mai—iun. 1985, p. 26

L.B.

Răşini Poly BD lichide

Societatea Arco Chemical Europe a anunţat construirea a două noi instalaţii pentru producerea răşinilor Poly BD lichide. O instalaţie la scară mondială va fi construită la Complexul Petrochimic al lui Arco, Rotterdam — Olanda şi una mai mică va fi amplasată în Japonia. Arco este singurul producător de răşini Poly BD, care sînt homopolimeri ai butadienei, lichizi, avînd o grupă terminală hidroxilică. Datorită structurii lor, pot fi utilizate la temperaturi scăzute şi sînt rezistente la umiditate. Sînt folosite în special, la membrane rezistente la apă, izolanţi, adezivi, acoperiri, încapsulări electrice etc. Răşinile Poly BD reacţionează cu poliizocianaţii, pentru a produce poliuretani, cu o varietate mare de proprietăţi mecanice. Reacţionează, de asemenea, cu acizi polibazici şi anhidride, cu reacţie tip fuziune, pentru a forma răşini poliesterice nesaturate; cu acizi, cloruri acide sau anhidride, pentru a forma derivaţi de esteri şi cu alchilhalogenuri sau epoxizi, pentru a produce derivaţi de eteri.

În condiţii de oxidare, ele produc materiale reticulate intern sau care formează pelicule, copolimerizează cu monomeri vinilici reactivi şi, după hidrogenarea şi halogenarea legăturilor duble de carbon, formează produse care variază de la lichide vîscoase la solide ceroase. De asemenea, ele pot fi utilizate cu sistemele de epoxidare, pentru a prepara derivaţi de oxiran.

ECN nr. 1164, febr. 1985, p. 23

L.B.

· cooperare-dezvoltare

Societatea Mitsui Toatsu Chemicals din Japonia a anunţat că va produce noi insecticide pe bază de piretroide, MTI500, la scară industrială. În acest scop, în următorii 2—3 ani va construi o instalaţie cu o capacitate de 500 t/an. În comparaţie cu alte insecticide acestea au avantajele de a fi mai puţin toxice, de a avea o eficacitate mai mare şi de a avea efecte extrem de slabe asupra mediului înconjurător.

ECN nr. 1165, febr. 1985, p. 27

L.B.

În Anglia, Societatea Morganite Ceramic Fibers a anunţat că va reconstrui instalaţia de producere a fibrelor ceramice de la Bromborough, care a ars la sfîrşitul anului trecut. Noua instalaţie va intra în funcţiune la sfîrşitul acestui an, iar producţia sa va fi utilizată, în special, pentru producerea materialelor de izolare uşoare, rezistente la căldură, care să înlocuiască azbestul.

ECN, nr. 1171, april. 1985, p. 23

L.B.

Societatea Lambertville Ceramic Manufacturing Co din Lambertville, New Jersey va produce o nouă ceramică conductoare de electricitate, a cărei tehnologie a fost pusă la punct de două societăţi din Anglia, IMI şi Marston Palmer. Societatea a planificat să producă o tonă pe lună din acest material, care are aplicaţii potenţiale în protecţia catodică.

ECN nr. 1171, april. 1985, p. 23

L.B.

Societatea Lurgi Corporation a încheiat un contract cu Societatea Royster Company pentru transformarea unei instalaţii existente de fabricare a acidului fosforic prin procedeul cu dihidrat într-o instalaţie pentru obţinerea acidului fosforic prin procedeul cu semihidrat. Lucrările vor începe în acest an şi instalaţia va avea o capacitate de 645 t/zi P_2O_5, utilizînd procedeul cu semihidrat cu o singură treaptă. Scopul acestei transformări este să reducă consumul de energie prin utilizarea acidului fosforic cu o concentraţie de 40% în comparaţie cu concentraţia de 20% a acidului fosforic utilizat în procedeul existent.

Phosphorus and Potassium nr. 137 mai—iun. 1985, p. 15

L.B.

In Turcia, la Adana, va intra în funcţiune o nouă instalaţie de producere a NPK/DAP a Societăţii Toros Fertilizers. Noua instalaţie care va putea produce 330 000 t/an îngrăşăminte NPK granulate, sau 200 000 t/an DAP, va dubla capacitatea de producţie a îngrăşămintelor complexe din acea regiune. Noua instalaţie va utiliza procedeul EbT/Espindesa.

Fertilizer International nr. 205, iun. 1985, p. 15

L.B.

Societatea Badger BV va construi pentru Societatea Nederlandse Aardolie Maatschappij BV (NAM), Emmen, o instalaţie pentru desulfurarea gazului natural. Noua instalaţie va prelucra aproximativ 8 mil. m^3/zi gaz natural. Se va mai construi şi o instalaţie pentru recuperarea sulfului, cu o capacitate de 80 t/zi. Instalaţiile vor intra în funcţiune în anul 1987.

Sulphur nr. 178, mai—iun. 1985, p. 11

L.B.

În Spania, la Santa Margarida, în apropiere de Barcelona, Societatea DSM Resins Espana construieşte prima instalaţie de producere a răşinilor de acoperire pe bază de pulberi poliesterice. Noua instalaţie va intra în funcţiune în acest an şi va produce iniţial aproximativ 3 000 t/an. Societatea DSM a anunţat, de asemenea, că va construi şi în S.U.A., la Augusta, Georgia o instalaţie pentru producerea răşinilor de acoperire sub formă de pulbere.

ECN Nr. 1165, febr. 1985, p. 27

L.B.

Societatea Technip din Franţa a încheiat un contract, în valoare de 2,5 mil. F.F, cu societatea Petroquimica General Mosconi, pentru construirea unui complex în Argentina, în apropiere de Ensenada. În acest fel se va extinde instalaţia de fabricare a aromaticelor. Societatea intenţionează să adauge instalaţii pentru producerea a 40 000 t/an MTBE şi a 33 000 t/an oxoalcooli, utilizaţi la fabricarea detergenţilor şi plastifianţilor. Se vor utiliza procedeele IFP —, pentru dimerizarea olefinelor, Snamprogetti —, pentru MTBE, Linde —, pentru gazul de sinteză şi CdF Chimie —, pentru oxoalcooli.

ECN nr. 1171, april. 1985, p. 26

L.B.

Sucursala din Paris a societăţii KTI a încheiat un contract cu societatea Atochem pentru proiectarea unei instalaţii care va produce hidrogen din gaz natural. Instalaţia va avea o capacitate de 4 500 m^3/h şi va intra în funcţiune în anul 1987. Scopul principal al acestei instalaţii este să furnizeze materia primă pentru instalaţia de peroxid de hidrogen.

ECN nr. 1171, april. 1985, p. 27

L.B.

Societatea General Electric Plastics a anunţat că intenţionează să investească 74 mil. dolari pentru extinderea complexlului de la Mount Vernon, Indiana. Extinderea va consta în adăugarea de noi capacităţi pentru fabricarea monomerului, polimerului şi pentru finisarea răşinii polieterimidice Ultem, care se utilizează pentru echipamente electrice, electronice, calculatoare, în medicină, aviaţie etc. Instalaţia va intra în funcţiune în anul 1986.

ECN nr. 1171, april. 1985, p. 27

L.P.

Societatea Arco Chemical din S.U.A. şi Johann Haltermamm din R. F. Germania vor construi instalaţii adiţionale pentru producerea acetaţilor de propilenglicol monometileter (PM acetat) la Channelview, Texas. Noul proiect va face să crească capacitatea de producere a PM acetaţilor şi a DPM acetaţilor (dipropilenglicolmonometilacetat) a Societăţii Arco la peste 27 000 t/an, iar capacitatea de producere, în general, a eterilor şi acetaţilor va ajunge la peste 56 000 t/an. PM acetaţii au proprietatea de a se dizolva foarte bine şi au un grad redus de toxicitate, ceea ce îi face să aibă o largă utilizare la producerea vopselelor, a acoperirilor, în electronică etc. DPM acetatul este un nou solvent introdus recent de Arco şi este special conceput pentru utilizări care necesită un solvent nehidroxilic cu evaporare înceată.

ECN nr. 1171, april. 1985, p. 27

L.B.

documentare

CHIMIE FIZICĂ. CINETICĂ. CATALIZĂ

Sistemul $V_2O_5-Fe_2O_3-Cr_2O_3-CaO$. Sistemul $V_2O_5-Fe_2O_3-Cr_2O_3-CaO$ prezintă un important interes practic în vederea precizării procesului fizico-chimic de prăjire oxidantă a zgurilor vanadifere cu adaos de $CaCO_3$. A fost cercetat pentru întîia dată sistemul cauternar complex arătat, stabilindu-se formulele compușilor care apar în decursul procesului de prăjire oxidantă. În cazul zgurilor pe bază de $FeVO_4$ cu un conținut pînă la 10% Cr_2O_3, în timpul prăjirii șarjei cu $CaCO_3$, se formează succesiv $Ca(VO_3)_2$, $Ca_2V_2O_7$ și $Ca_3(VO_4)_2$, în prezența soluțiilor solide.

FOTIEV, A. A., SURAT, L. L., CEȘNIȚKI, S. M. ș.a., J. Neorg. Him. 30, nr. 5, mai 1985, p. 1285—1287

G.G.

Studii ale coordinației oxigenului de zirconiu în sticla de bază a unei ceramici de sticlă $MgO-Al_2O_3-SiO_2$ cu ajutorul EXAFS. Studii EXAFS (= „extended X-ray absorbtion fine structure") au dus, în combinație cu studii anterioare cu raze X sub unghiuri mici la concluzia finală că, încă în sticla de bază a numitei ceramici de sticlă, apar domenii extrem de fine de segregație în așa fel încît aceste domenii de segregație sînt bogate în ZrO_2 și în mare măsură lipsite de alți oxizi. Această segregație trebuie să fi avut loc încă în cursul răcirii sticlei, ca segregație subliquidus. Între activitatea mare de formare de germeni a particulelor de ZrO_2 și proprietățile speciale cunoscute din alte utilizări ale ZrO_2 există o legătură nemijlocită.

BLAU, W., STEIL, H. și ZSCHECH, E., Z. Chem., 25, nr. 5, mai 1985, p. 167—169.

A.W.

Determinarea caracteristicilor termodinamice ale ionilor de aluminat. S-au determinat prin analiză termodinamică capacitatea calorică molară; entropia; variația energiei libere în condiții standard, pentru următoarele forme de ioni aluminat: AlO_2^-; $Al(OH)_4^-$; $AlO(OH)_2^-$; $Al(OH)_4 \cdot 2H_2O^-$; $Al(OH)_5^{2-}$; $Al(OH)_6^{3-}$; $Al(OH)_7^-$; $Al_2O(OH)_6^{2-}$; $Al_3(OH)_{10}^-$; $Al_6(OH)_{24}^{6-}$. În vederea precizării unor procese din tehnologia aluminei, s-a stabilit că în operația de descompunere a soluțiilor de aluminat, cea mai mare activitate o au anionii $Al(OH)_6^{3-}$, $Al(OH)_{24}^{6-}$ și $Al(OH)_5^{2-}$. În operația de leșiere a bauxitelor, rolul predominant îl are anionul $AlO(OH)_2^-$.

RAIZMAN, V. L., Țvet. Metalli, nr. 5, mai 1985, p. 60—62.

G.G.

Distribuția octanolilor ramificați între dodecan și apă. S-a măsurat distribuția a patru octanoli ramificați: 3-etil-3-hexanol, 4-etil-3-hexanol, 2-etil-4-metil-pentanol și 4-octanol între dodecan și apă. Măsurătorile au fost făcute la concentrații ale alcoolilor în dodecan mai mici de 0,1 mol/dm³ și la temperaturi între 10 și 35°C. Cu ajutorul acestor date asupra distribuției s-au putut calcula funcțiile termodinamice standard pentru transfer. La 25°C, energiile standard Gibbs pentru transfer din apă la dodecan variază de la −14,1 la −15,1 kJ/mol, în timp ce entalpiile standard de transfer variază de la 29 la 39 kJ/mol. Astfel, variația entalpiei standard tinde să inhibe transferul, dar entropia standard de transfer ridicată determină ca dodecanul să fie faza favorizată.

SAGERT, N. H. și LAU, D. W. P., Can. J. Chem., 63, nr. 4, apr. 1985, p. 789—792.

T.S.

Schimbul ionic Li−H pe acid antimonic. S-a studiat cinetica și termodinamica schimbului Li−H pe acid antimonic în stare solidă. Schimbul are loc în două trepte și viteza sa crește cu temperatura. Valorile coeficientului de difuziune în acid antimonic sînt mult mai mici decît cele pentru rășini organice, dioxid de toriu și fosfat de zirconiu cristalin. Valorile energiei de activare a difuziunii sînt mai mici decît cele pentru difuziune atomică n metale și pentru schimbul pe zeoliți în soluție. A fost studiat efectul dimensiunii particulelor de acid antimonic, concentrației LiCl și prezenței unor săruri asupra schimbului. Ionul Li^+ este separat din mineralele sale pe acid antimonic în stare solidă.

RATHORE, H. S., ALI, I. ș.a., J. Ind. Chem. Soc., 61, nr. 7, iul. 1984, p. 573—576.

T.S.

Perturbarea termică a sistemului de echilibru ribonuclează A−3' -monofosfat de citidină la $pH=5,5$. Sistemul de echilibru ribonuclează A-3-monofosfat de citidină la $pH=5,5$ a fost supus la perturbație termică. S-a înregistrat derivata gradului fracțional de saturație în raport cu o creștere de 20° a temperaturii, această derivată fiind o funcție a concentrației ligandului liber. Analiza curbei de perturbare termică furnizează direct valorile ΔH° și ΔG° ale reacției de legare. Parametrii termodinamici evaluați sînt în bună concordanță cu valorile obținute prin alte metode. Tehnica perturbării termice s-a dovedit a fi o metodă experimentală elegantă care economisește timp și materiaî, furnizînd informații termodinamice precise cu privire la interacțiunile dintre ligand și macromoleculă.

FLÖGEL, M. și ŽANIC, T., Croat. Chem. Acta, 58, nr. 1, 21 mai 1985, p. 99—105.

A.W.

Complexarea ionilor benzendiazoniu substituiți cu pentaglimă în 1,2-dicloretan. Cu ajutorul spectrometriei în UV și IR s-a studiat efectul complexării ionilor benzendiazoniu substituiți cu pentaglimă asupra vitezei lor de descompunere, în dicloretan, la 25°C. Au fost sintetizați complecși solizi 1 : 1. S-a constatat că prin complexarea cu pentaglimă crește stabilitatea ionilor arendiazoniu în soluții, dar nu și în starea solidă. Valoarea constantei de complexare K dă constanta de reacție $\rho = 0,68$ a ecuației Hammett. Constantele de viteză pentru dediazonarea complexului pentaglimă (K_2) sînt mai mari și valorile constantelor de echilibru k mult mai mici decît cele pentru complexarea cu eterii ciclici corespunzători 18-coroană-6. Corelația liniară între logaritmii lui K_2 și cei ai constantelor de viteză pentru dediazonarea ionilor de diazoniu necomplexați indică un mecanism similar de diazonare în ambele cazuri.

KUOKKANEN, T., Finn. Chem. Lett., nr. 1, 1985, p. 12—16.

T.S.

Reacția ionului hexacianoferat (III) cu apa oxigenată. În soluții bazice, apa oxigenată reduce ionul hexacianoferat(III) la un complex de Fe(II). S-a studiat stoichiometria și cinetica acestei reacții și s-a constatat producerea unei reduceri stoichiometrice și a unei reacții catalitice conducătoare la descompunerea apei oxigenate. Această ultimă reacție va fi în principal, dar nu exclusiv, de origine fotochimică. Datele sînt în acord cu implicarea unui intermediar comun pentru reacțiile stoichiometrice și pentru reacțiile catalitice termice. S-a sugerat că acest intermediar se formează prin atacul nucleofilic al ionului hidroperoxid sau al radicalului hidroperoxid asupra carbonului unui ligand cianură.

EATON, D. R. și PANKRATZ, M., Can. J. Chem., 63, nr. 4, apr. 1985, p. 793—797.

T.S.

Reducerea electrochimică a seleniului (+4) în soluții acide de perclorat. S-a studiat mecanismul reducerii electrochimice a seleniului (+4) în soluții acide de perclorat. S-au utilizat electrozi picători de mercur și de picătură suspendată de mercur în curent continuu, curent alternativ, măsurători polarografice cu impulsuri și impulsuri diferențiale și voltametrice. S-au efectuat de asemenea experimente de electroliză potențiostatică pe electrod de mercur. Precipitatele formate pe suprafața electrodului au fost identificate utilizînd difracție cu raze X și fluorescență cu raze X. Pe suprafața electrodului de mercur, în funcție de concentrația seleniului în soluție, s-a acumulat seleniură de mercur sau seleniu elementar. Rezultatele erau în mare măsură influențate de prezența ionilor Hg^{2+} în mediul de perclorat. Potențialul

picului depinde de *p*H. Substanţele active de suprafaţă micşorează înălţimea picului, în timp ce ionii Cu^{2+} o măresc semnificativ.

ZELIĆ, M., SIPOS, L. şi BRANICA, M., Croat. Chem. Acta, **58**, nr. 1, 21 mai, 1985, p. 43—45.

A.W.

Studiul cineticii degradării metilparabenului în prezenţa agenţilor activi de suprafaţă anionici sau neionici. Efectul agentului activ de suprafaţă [dodecilsulfatul de sodiu (DSS)] şi a unuia neionic (Twen 80) asupra degradării metilparabenului a fost testat la *p*H=9,65 şi 11,5. S-a constatat că prin hidroliza unui mol de ester (metilparaben) se obţine 1 mol de produs de degradare (acid *p*-hidroxibenzoic). Dodecilsulfatul de sodiu scade în mică măsură viteza de hidroliză a metilparabenului la *p*H=9,65, aceasta crescînd pe măsura creşterii concentraţiei în SDS, la *p*H=11,5. Valorile energiilor de activare a hidrolizei metilparabenului, în absenţa şi în prezenţa unor concentraţii diverse de agenţi activi de suprafaţă, a fost calculată pe baza unor reprezentări grafice. S-a tras concluzia că viteza de hidroliză a metilparabenului este dependentă de *p*H; esterul este mai stabil la *p*H=9,65 decît la 11,5, în condiţiile studiate; cele mai multe valori ale energiilor de activare sînt cuprinse în gama 12—24 kcal/mol, cu valori tipice de 19—20 kcal/mol; metilparabenul este mai puţin stabil în prezenţa SDS ca şi a Tween 80 dar viteza gradului de stabilizare a esterului este mai mare în prezenţa de Twen 80 decît a micelelor de SDS.

TALIB, N, BEG, E. A., RAZVI, N., Boll. Chim. Farm., **124**, nr. 2, 1985, p. 93—99.

M.M.

Cinetica hidrolizei celobiozei catalizate de ß-glucozidază. Autorii au examinat hidroliza celobiozei catalizată de ß-glucozidază, prin tehnici experimentale permiţînd urmărirea continuă a reacţiei. Aceste tehnici comportă analiza glucozei produse prin utilizarea ATP, a hexochinazei, a glucozo-6-fosfat-dehidrogenazei şi a nicotinamidoadenin-dinucleotid-fosfatului (NADP); acest din urmă compus este transformat în forma sa redusă, NADPH, care absoarbe puternic la 340 nm. Autorii au măsurat vitezele la nouă valori ale *p*H-lui, între 5 şi 6,9, la concentraţii ale substratului variind între 0,2 şi 3,2 mmoli şi la temperaturi cuprinse între 10 şi 37°C. Dependenţa de *p*H relevă valori de *p*K între 4,9 şi 6,5 în enzima liberă, la 24°C; aceste valori se modifică puţin în cursul formării complexului. Vitezele măsurate la diferite temperaturi şi interpretate prin reprezentările Arrhenius arată la 23°C o inflexiune, care este regăsită în toate condiţiile. Rezultatele au fost analizate în termenii mecanismului: $E + S \underset{k_{-1}}{\overset{k_1}{\rightleftharpoons}} ES \xrightarrow{k_2} ES \xrightarrow{k_3} E +$ produse.

Pentru cele patru reacţii elementare, autorii au putut obţine energiile de activare şi entropiile de activare care explică inflexiunea la 23°C şi comportarea Arrhenius peste această temperatură. S-au construit profilurile arătînd variaţiile de entropie şi de entalpie în cursul unei reacţii individuale.

HSUANYU, Y. şi LAIDLER, K. J., Can. J. Biochem. Cell. Biol., **63**, nr. 3, mart. 1985, p. 167—175.

A.W.

Activitatea catalitică a sării de cupru (II) a acidului heteropolifosforic pentru reducerea de NO cu suportul de cărbune activ. A fost studiată îndepărtarea poluantului pentru aer NO_2 pentru a se putea realiza o mai bună depoluare la un preţ mai scăzut. Reducerea de NO_x, cu cărbune se poate reprezenta prin reacţia: $NO + C \rightarrow N_2 + CO_2$. Ea a fost studiată în lumina proprietăţilor reducătoare ale cărbunilor activi. Autorii au comunicat reducerea de NO pe sarea de cupru (II) a acidului polifosfomolibdenic, $Cu_{1,1}H_{0,8}PA$, care dobîndeşte anumite centre reduse în timpul preparării. Studiul a fost efectuat într-un reactor cu pat fix, la 400°C. Acidul are rol de catalizator pentru anumite specii de cărbune activ. Dacă centrul oxidat de NO este redus prin transferul oxigenului la suport, unde este convertit sau eliberat, reducerea catalitică a NO are loc pe CuHPA. Faptul că activitatea catalitică a sării este mult mai mare decît cea a oxizilor componenţi, rezultaţi prin descompunerea sării la temperaturi mai ridicate, sugerează că centrul activ este caracteristic sării. Pe bază de cercetări cinetice se studiază mecanismul reacţiei în termeni de etapele reacţiei, selectivitatea N_2O/N_2 şi rolul cărbunilor activi.

MOCHIDA, I., YATA, K., FUJITSU, H. şi KOMATSUBARA, Y., Bull. Chem. Soc. Jpn., **58**, nr. 3, mart. 1985, p. 900—904.

E.B.

Modificarea catalizatorilor depuşi pe suport. O direcţie actuală în vederea obţinerii unor noi sortimente de catalizatori, cu activitate catalică mărită, pentru industria petrochimică, o constituie modificarea acestora cu ajutorul unor adaosuri activante. S-a cercetat modificarea catalizatorilor pebază de Pt—Re, depuşi pe suport de γ-Al_2O_3. S-a stabilit că un adaos de 0,5% vol. Ni măreşte randamentul de transformare al benzenului în *n*-hexan cu 5,7%. S-a stabilit de asemenea că adaosurile de galiu şi de bismut au o acţiune negativă, ducînd la otrăvirea catalizatorilor.

NADIROV, N. K., LÎKOVA, L. F. şi PETROSIAN, L. S., J. Pricl. Him., **58**, nr. 4, apr. 1985, p. 737—740.

G.G.

CHIMIE ANALITICĂ

Studiul erorii de autocorelare în serii de măsurători. Articolul prezintă o nouă metodă numerică pentru detectarea componentei de eroare de autocorelare (provenită din interacţiunea probelor măsurate, succesive) apărute în procesele de erori de măsurare, în cazul prezenţei simultane a componentei de eroare derivată („drift") şi accidentală. Noua metodă a fost comparată de autori cu metoda grafică cunoscută, pe serii de măsurare compuse din soluţii de control succesive, găsindu-se o bună concordanţă. Metoda numerică necesită numai calculul dispersiei pătrate empirice corectate a mediei de probe şi a probelor şi se bazează pe efectuarea unor teste statistice cunoscute (testul *F* şi testul *t*), fiind astfel uşor realizabilă şi în sistemele de control de măsurători de laborator cu microcomputere. În cursul interpretării rezultatelor măsurătorilor s-a ajuns la concluzia interesantă din punctul de vedere al chimiei analitice că, la analiza prin cromatografie gazoasă a spaţiului de vapori, condiţiile de purjare au o influenţă mai mare asupra erorii de autocorelare, decît resturile de probe precedente rămase în pipetă, respectiv în vîrful pipetei.

HANGOS, K., NAGY, J. şi LEISZTNER, L., Magy. Kém. Folyóirat, **91**, nr. 5, mai 1985, p. 193—200.

A.W.

Sensori de cianură cu fantă de aer, 1. Compararea sensorilor conţinînd electrozi indicatori pe bază de argint metalic şi de precipitat. Autorii au determinat experimental parametrii importanţi sub aspect practic a patru tipuri de sensori diferiţi, ciano-selectivi, potenţiometrici, cu fantă de aer (reproducerea, variaţii lente, sensibilitate, linearitate, dispersie şi timp de răspuns). Panta dublă nernstiană, care era de aşteptat în cazul utilizării filmului electrolitic de dicianoargentat, a fost prezentată numai de sensorii pe bază de argint metalic şi de sulfură de argint, în timp ce sensorii pe bază de iodură de argint şi de amestec iodură de argint/sulfură de argint au semnalat activitatea de cianură prin obişnuita pantă nernstiană simplă. Aceste rezultate pot fi interpretate cu ajutorul relaţiilor de echilibru şi de bilanţ valabile pentru filmul de electrolit: în primele două cazuri, activitatea complexului este constantă în cursul determinării, în timp ce în ultimele două cazuri, conţinutul de cian absorbit în electrolit, împreună cu ionii de argint dizolvaţi din membrana indicatorului deplasează activitatea complexului în aşa fel încît panta dublă iniţială este compensată în final la o pantă nernstiană normală.

GRATZL. M., NAGY, G., PUNGOR, E., FLIGIER, I., Magy. Kém. Folyóirat, **91**, nr. 4, apr. 1985, p. 184—188.

A.W.

Identificarea produsului rezultat la reducerea ionului permanganat cu trimetilamină în soluții tampon de fosfați. Produsul obținut de la reducerea permanganatului de potasiu cu trimetilamină în soluții apoase tampon de fosfați a fost identificat ca o formă solubilă a dioxidului de mangan coloidal care este stabilizat în soluție prin adsorbția ionilor fosfat. S-a studiat relația între randamentul de flocular și diverse variabile experimentale. S-a constatat că ionii fosfat determină creșterea solubilității coloidului prin creșterea energiei aparente de activare a procesului de floculare. Fenomenele pot fi explicate pe baza capacității bine cunoscute a acestor ioni de a întîrzia precipitarea dioxidului de mangan.

MATA-PEREZ, F. și PEREZ-BENITO, J. E., Can. J. Chem., **63**, nr. 4, apr. 1985, p. 988—992.

T.S.

Determinarea ciclică a fierului în soluții clorhidrice de clorura de aluminiu, industriale, cu ajutorul unui analizor automat. La obținerea oxidului de aluminiu cu conținut redus de fier din soluții clorhidrice de clorură de aluminiu, rezultate la dezagregarea argilelor cu acid clorhidric, fierul (III) este extras sub formă de $[FeCl_4]^-$, cu ajutorul unui schimbător de ioni lichid. Pentru conducerea optimă a procesului trebuie să se controleze permanent conținutul de fier din soluția clorhidrică de $AlCl_3$. Determinarea ciclică a fierului s-a efectuat cu un analizor automat fotometric de tip TA 10 (VEB Reglerwerk Dresden, D.D.R.), cu un fotometru îmbunătățit. Fierul trivalent a fost determinat sub formă de complex Fe (II)-1,10-fenantrolină, (după separare din soluția de $FeCl_3$, care conține între 0 și 40 mg/l Fe, la $\lambda = 510$ nm. Frecvența analizelor a fost 8/h. Eroarea de analiză a fost sub 10% din valoarea concentrației măsurate.

SCHWARZ, D. și GEISSLER, M., Chem. Tech. (Leipzig), 37, nr. 6, iun. 1985, p. 259—262.

E.B.

Determinarea fotometrică selectivă a germaniului cu tetrabromsalicilfluorona. A fost sintetizat un nou reactiv analitic — tetrabromsalicilfluorona (TBSF) — și s-au determinat proprietățile chimice și spectrale ale acestuia. S-a stabilit că TBSF se caracterizează printr-o mare selectivitate, putînd fi folosită pentru determinarea unui marenumăr de elemente (Al, Ga, In, Sc, Se, Sn, Sb, Bi, Mo). A fost pusă la punct o nouă metodă de determinare fotometrică a germaniului cu TBSF, caracterizată printr-o mare selectivitate.

ANTONOVICI, V. P., SUVOROVA, E. N., GOLIK, N. N. și NAZARENKO, V. A., J. Analit. Him., **40**, nr. 5, mai, 1985, p. 834—839.

G.G.

Determinarea spectrofotometrică a cuprului și bismutului după coprecipitarea *n*-butilxantaților lor pe naftalină microcristalină. Au fost elaborate condițiile pentru adsorbția cuprului și bismutului sub forma *n*-butilxantaților lor pe naftalină microcristalină. Amestecul de complex metalic și naftalină se separă prin filtrare și se dizolvă în cloroform. Absorbția se măsoară la 423 nm pentru cupru și la 362 nm pentru bismut. Legea lui Beer este respectată în domeniile de concentrație 2,5—65,0 μg cupru și 5,0—130,0 μg bismut în 10 ml soluție cloroformică finală. Adsorbtivitățile și sensibilitățile molare calculate sînt: $8{,}260 \times 10^3$ $dm^3mol^{-1}cm^{-1}$ și 0,0076 $\mu g/cm^2$ pentru Cu resp. $1{,}231 \times 10^4 dm^3mol^{-1}cm^{-1}$ și 0,016 $\mu g/cm^2$ pentru Bi. Alicote conținînd 20 μg Cu și 50 μg Bi au dat absorbanțe medii de 0,260 și 0,295 cu deviații standard de 0,0023 și 0,0028 și deviații standard relative de 0,88% și 0,95%, respectiv. Valoarea optimă de *p*H pentru adsorbție este 1,5—4,4 pentru cupru și 2,2—6,6 pentru bismut. Interferențele diverșilor ioni au fost studiate amănunțit și metoda s-a aplicat cu succes pentru determinarea cuprului în unele aliaje și a bismutului într-un minereu.

PURI, B. K., GUPTA, A. K., RAO, A. L. J. și SATAKE, M., Croat. Chem. Acta., **58**, nr. 1, 21 mai 1985, p. 91—97.

A.W.

Metodă de analiză spectrofotometrică și fluorimetrică a aluminiului (III). Lucrarea prezintă o metodă pentru extracția rapidă și determinarea spectrofotometrică și fluorimetrică a aluminiului (III) în mediu de carbonat de amoniu cu acid N-fenil-benzo-hidroxamic (AFBH) și morină. Determinarea se bazează pe extracția complexului aluminiu-AFBH din cloroform și apoi formarea complexului cu morină. Complexul aluminiu-AFBH de culoare galben-verzuie are un maxim de absorbanță la 430 nm cu o absorbtivitate molară de $1{,}2.10^4 l.mol^{-1}cm^{-1}$ și prezintă de asemenea fluorescență. S-a constatat că mici cantități de ioni asociați în mod obișnuit aluminiului (III) nu produc interferențe, astfel încît metoda este selectivă pentru cantități de ordinul microgramelor.

AGRAWAL, Y. K., și NAGAR, A. K., J. Indian Chem. Soc., **61**, nr. 7, iul. 1984, p. 614—616.

T.S.

Determinarea spectrofotometrică derivativă digitală a unor microcantități de fier cu 1,10-fenantrolină. Deși 1,10-fenantrolina este cel mai folosit reactiv pentru determinarea fierului, el nu are o sensibilitate prea mare. Spectrofotometria derivativă, care utilizează un spectru derivatic, este, însă, foarte eficientă pentru mărirea sensibilității. Autorii au aplicat spectrofotometria derivativă de ordinul unu, digitală, la determinarea fierului cu 1,10-fenantrolină. Sînt indicate condițiile de lucru. În aceste condiții, există o relație liniară între prima valoare derivativă și concentrație de fier. Metoda dă rezultate exacte la concentrații de fier cuprinse între $1{,}6.10^{-7}$ și 8.10^{-8} mol dm^{-3}, adică concentrații de o sută de ori mai mici decît cele care pot fi determinate prin obișnuita spectrofotometria cu 1,10-fenantrilină. Devierile standard relative pentru determinări de Fe (III) în concentrații de $4{,}8.10^{-5}$, $4{,}8.10^{-6}$ și $4{,}8.10^{-7}$ mol. dm^{-3} au fost 0,37, 0,38 și 0,93%. A fost cercetată influența a 63 de ioni prezenți. Metoda a fost aplicată la determinarea fierului în ape de diferite proveniențe (de rîu, reziduale, de mare).

KATSUYAMA, T. și SHIDA, J., Bull. Chem. Soc. Jpn., **58**, nr. 3, mart. 1985, p. 868—873.

E.B.

Determinarea spectrofotometrică a fosforului cu *o*-hidroxihidrochinonftaleină și fier (III). Fierul (III) formează cu *o*-hidroxichinonftaleina (Qnph) o colorație roșie. În articol se prezintă determinarea spectrofotometrică a unor microcantități de fosfor folosind Qnph și Fe (III). Reacția dintre fosfor (ca ion ortofosfat) și sistemul de reactivi a fost efectuată la 40°C, timp de 20 min, folosindu-se monolaurat de poli(oxietilen)sorbitan ca agent de dispersie. S-a constatat că legea lui Beer este valabilă în domeniul $\approx$1 μg/10 cm^3 fosfor. Absorbtivitatea molară aparentă a complexului este $2{,}5.10^5$ $dm^3mol^{-1}cm^{-1}$, la 610 nm. Au fost studiate compoziția complexului și influența ionilor străini asupra formării lui. Metoda a fost aplicată la determinarea fosforului în apă și a unor compuși organici cu fosfor.

FUJITA, Y., MORI, I., KITANO, S. și KAWABE, H., Bull. Chem. Soc. Jpn., **58**, nr. 3, mart. 1985, p. 815—820.

E.B.

Determinarea voltampermetrică a zincului în aliajele de aluminiu și de galiu, soluții alcaline și compuși organometalici. A fost pusă la punct o nouă metodă de determinare voltampermetrică a zincului în aliaje (cu 20—40% Al, 10—15% Ga, 5—20% Zn), în soluții cu concentrații ridicate de NaOH (5—50% NaOH și 4—25% Zn) și în compușii organici cu conținut de titan (5—10% Ti și 2—4% Zn). Determinarea se face în soluții de H_3PO_4, comparînd valorile obținute prin titrare cu cele din curbele de etalonare. Metoda propusă se caracterizează prin simplitate și precizie.

KURBATOV, D. I., NIKITINA, G. A. și BULDAKOVA, L. I., J. Analit. Him., **40**, nr. 3, mart. p. 444—446.

G.G.

Studiul stabilității la lumină a nifedipinei obținute din forma farmaceutică sub formă de picături. Avînd în vedere fotosensibilitatea nifedipinei, esterul dimetilic al acidului 1,4-dihidro-2,6-dimetil-4-(*o*-nitrofenil)--piridin-3,5-dicarboxilic, a fost studiată stabilitatea principiului activ din Nifedicor picături, care se prepară extemporaneu atît la lumina naturală cît și la cea artificială. Pentru aceasta, 100 ml de soluție de produs finit cuprinzînd 2 g nifedipină, polietilenglicol 200 pînă la 100 ml. au fost analizate prin cromatografie în fază lichidă de înaltă performanță, utilizînd ca eluent un amestec de cloroform-metanol și ca standard de comparație două soluții conținînd 1 mg/ml și, respectiv, 0,2 mg/ml nifedipină. Testul de stabilitate la lumină a fost efectuat asupra unei probe de 1 ml diluată cu apă la 50 ml. Cromatografic a fost analizat 1 ml din această soluție calculîndu-se conținutul procentual de nifedipină în funcție de timpul de expunere a soluției la lumină. Se conclude că Nifedicor picături preparat și menținut în condiții corespunzătoare administrării poate fi considerat stabil timp de 10 minute (timp superior celui necesar unei preparări extemporanee normale) degradarea sa avînd loc în timpul respectiv în condiții de iluminare a mediului ambiant inferioare a 5%.

GAMBARO, V., CALIGARA, M. și PESCE, E., Boll. Chim. Farm., **124**, nr 1, ian. 1985, p. 13—18.

M.M.

Analiza prin cromatografie de gaze a impurităților în amestecuri de arsină, fosfină sau silan, de înaltă puritate, pentru microelectronică. La fabricarea unor elemente constructive micro- și optoelectronice, pentru obținerea și dotarea unor straturi semiconductoare, se introduc amestecuri de gaze de înaltă puritate, care, diluate cu H_2 sau Ar, conțin pînă la 15% AsH_3 sau PH_3, respectiv pînă la 25% SiH_4, drept componente active. Pentru caracterizarea calității gazului, care determină proprietățile de semiconductor ale elementului constructiv, trebuie determinate conținuturile de gaze permanente O_2, N_2, Co și CO_2, cît și de hidrocarburi pînă la C_4 în domeniul p.p.m. și chiar inferior. Metoda propusă de autori include îndepărtarea pe cale chimică a PH_3 și AsH_3 cu iod-iodură de potasiu), respectiv a SiH_4 (cu hidroxid de potasiu), îmbogățirea urmelor de componente pe site moleculare 13 X urmată de cromatografie de gaze și deterție folosind o combinare în serie de un detector de conductibilitate termică, un reactor de hidrogenare cu contact de nichel și un detector cu ionizare în flacără. Metoda de cromatografie propusă permite determinarea de O_2, N_2, CO și CO_2, cît și a hidrocarburilor pînă la C_4 într-o singură treaptă, cu limite de identificare de: 0,! vpm pentru O_2 și N_2, 0,1 vpm pentru CO și CO_2 și 0,01 vpm pentru hidrocarburi. Devierea standard relativă este $\pm 22\%$.

ECKNIG, W., GLÖCKEL, D., SCHULZ, B. și SCHÖN, H., Chem. Tech. (Leipzig), 37, nr. 5, mai 1985, p. 214—218.

E.B.

Aplicarea cromatografiei gaz—lichid capilare în chimia agricolă. Cromatografia gaz-lichid de înaltă performanță cîștigă tot mai mult teren. Această metodă de cercetare nu poate fi neglijată nici de chimia agricolă, fapt dovedit în mod concludent de rezultatele importante obținute prin aplicarea ei. Prezentul articol tratează studiile efectuate pe coloană capilară asupra acizilor grași cu număr mic de atomi de carbon și a acidului lactic din silozuri, din porumbul depozitat în stare umedă, din lichidul gastric al vitelor cornute, respectiv asupra micotoxinelor din porumb. Procedeele descrise pentru determinarea acizilor, respectiv a toxinelor, ușor aplicabile, sînt ilustrate prin exemple practice.

TARJÁN, G., Magy. Kém. Folyóirat, **91**, nr. 5, mai 1985, p. 229—233.

A.W.

Diltiazem: purificare de impuritățile din sinteză și determinarea prin cromatografie în strat subțire. Diltiazem, *cis*-(+)-3-(acetiloxi)-5-[2-(dimetilamino)-etil]-2,3-dihidro-2-(4-metoxifenil)1, [benzotiozepin-4(5H]-onă, se obține prin sinteză impurificat, în principal, cu dezacetildiltiazem. Prin cromatografie în strat subțire principiul activ se poate purifica utilizînd ca fază mobilă o soluție de tampon acetat la *p*H=6,6-acetonitril-metanol (50:40:10). În acest scop diltiazem se prepară în soluție conținînd 1 g la 5 ml solvent utilizîndu-se o coloană Li Chroprep Si60 25—40 μ (200 g) cu o lungime de 31 cm și diametru de 4 cm, presiune 10 bar și ca solvent de dispersie 500 ml acetat de etil. Pentru determinarea cantitativă diltiazem se prepară într-o soluție de alcool etilic anhidru 1 mg/ml, utilizînd ca standard intern o soluție de clordiazepoxid în etanol anhidru 0,5 mg/ml. Prin cromatografie timpul de retenție este de 1,96 min, în cazul clordiazepoxidului, și 5,12 min, în cel al diltiazemului. Concentrația în diltiazem micg/ml, se calculează în funcție de picul acestuia pe cromatogramă și a standardului intern. În diferitele loturi de diltiazem analizate dezacetildiltiazem este prezent în cantități variabile între 0,37 și 0,48%.

MARINI, D., POLLINO, G. și BALESTRIERI, F., Bol. Chim. Farm. **124**, nr. 3, 1985, p. 138—145.

M.M.

CHIMIE ANORGANICĂ

Oxidarea cu vanadiu(V). Vanadiul(V) este folosit frecvent ca agent oxidant în mediu acid. În lucrare se face o trecere în revistă a contribuțiilor recente în oxidarea compușilor organici și anorganici. Se prezintă cunoștințele acumulate prin utilizarea diverselor metode fizice privind natura speciilor V(V) și distribuția acestora funcție de *p*H. Rezultatele referitoare la oxidarea compușilor organici cuprind cea mai mare parte dintre clasele acestora: hidrocarburi, alcooli, glicoli, aldehide, cetone, acizi, hidroxiacizi, compuși cu sulf, azot și heterocicli. Dintre compușii anorganici se exemplifică oxidarea iodului, a compușilor cu As(III), fosfor și azot.

BABEL, D. K., BANU, R., ș.a., J. Sci. Ind. Res., 43, nr. 5, mai 1984, p. 250—260.

T.S.

Obținerea trioxidului de molibden pur prin extracție cu tributilfosfat din soluții clorhidrice. În vederea obținerii molibdenului de înaltă puritate, este necesară producerea trioxidului de molibden pur. A fost pusă la punct o nouă metodă de purificare a soluțiilor clorhidrice de molibden, impurificate cu wolfram. Soluțiile cu 200—280 g/l Mo și circa 1 g/l W s-au supus la extracție cu tributilfosfat, în mediu de 5 n HCl, timp de trei minute. Din extract s-a precipitat trioxidul de molibden. Acesta s-a dizolvat în amoniac și apoi soluția amoniacală s-a purificat pe cărbune activ de urmele de tributilfosfat. În MoO_3 obținut nu s-au identificat spectrofotometric ioni de wolfram.

SOROKINA, E. F., PLIUȘCEVA, S. V. și ARHANGHELSKI, B. V., Tvet. Metalli, nr. 5, mai 1985, p. 67—68.

G.G.

Proprietățile materialelor sinterizate din sistemul $TiN-TiB_2$. S-au cercetat proprietățile fizico-mecanice ale materialelor sinterizate din sistemul $TiN-TiB_2$. Materialele s-au obținut prin procedee ceramice: măcinarea în mori vibratoare a componentelor inițiale; presarea la rece a șarjei, cu un adaos de plastifiant (soluție 5% parafină în benzină); sinterizarea în atmosferă de argon, la temperatura de 2 220 K. Probele obținute, au un conținut de 50—80% TiB_2, s-au dovedit indicate pentru fabricarea de scule foarte dure, avînd o mare rezistență mecanică și stabilitate la uzură.

CIUPOV, V. D., ORDANIAN, S. S. și SAMODUROV, A. A., Izv., Vîșșih Ucebn. Zavadenie Him. i Him. Techol., **28**, nr. 5, mai 1985, p. 88—91

G.G.

Domeniul de desfăşurare a procesului de producere a clorurii de tionil din monoclorura de sulf, dioxid de sulf şi clor pe cărbune activ. Clorura de tionil, $SOCl_2$, se utilizează din ce în ce mai larg drept agent cloruranţ, prezentînd o serie de avantaje comparativ cu alţi agenţi cloruranţi. S-a cercetat sinteza $SOCl_2$, pe cărbune activ, pe baza reacţiei: $S_2Cl_2 + 2\,SO_2 + 3\,Cl_2 = 4\,SOCl_2$. Sinteza s-a desfăşurat în condiţii optime la un raport al componentelor gazoase $S_2Cl_2 : SO_2 : Cl_2 = 1 : 3{,}5 : 3{,}3$, la viteze volumice ale amestecului gazos iniţial de 140—160 l/h şi la temperatura de 200°C. S-au determinat parametrii cinetici ai reacţiei.

CHEIKO, V. I., GLADUŞKO, V. I. şi BOROVIKOV, A. L., Izv. Vissih Ucebn Zavademie, Him. i Him. Tehnol., **28**, nr. 5, mai 1985, p. 82—84.

G.G.

SUBSTANŢE PURE. SEMICONDUCTORI

Probleme legate de rafinarea seleniului tehnic. Peste 70% din seleniul tehnic produs pe plan mondial se rafinează în vederea obţinerii seleniului de înaltă puritate, de ordinul 99,999%, utilizat în industria electronică. Se prezintă schemele diferitelor procedee de rafinare a seleniului tehnic prin procedee chimice, fizice şi combinate. Seleniul de puritatea cea mai avansată (99,99988%) se produce prin rectificare.

KOPERSKI, S., PAWLIK, B., LE HUNG, T. şi TURLEJSKI, M., Rudy Metale Niezelazne, 30, nr. 3, mart. 1985, p. 115—118.

G.G.

Obţinerea şi cercetarea monocristalelor titanatului de sodiu — bismut. Titanatul de sodiu — bismut s-a sintetizat sub formă de monocristale dintr-un amestec de Bi_2O_3, TiO_2 şi Na_2CO_3. Compusul avea compoziţia $Na_{0.5}\,B_{0.5}\,TiO_3$. Cristalizarea s-a efectuat prin încălzirea amestecului la temperatura de 1 290—1 310 K, urmată de răcire la 1 220 K cu viteza de 2 K/oră, scurgerea excesului de topitură şi răcirea cristalelor formate pînă la temperatura ambiantă. Au fost determinate caracteristicile reţelei cristaline şi proprietăţile semiconductoare ale monocristalelor sintetizate.

EMELIANOV, S. M., RAEVSKI, I. P., SMOTRAKOV, V. G. şi SAVENKO F. I., Izv. Akad. Nauk. S.S.S.R., Neorg. Materiali, **21**, nr. 5, mai 1985, p. 839—841.

G.G.

Transformările de fază în amestecuri ale borurii de titan cu acid fosforic. O direcţie de perspectivă pe linia obţinerii de noi materiale semiconductoare, o constituie crearea unor noi materiale pe bază de lianţi fosfatici, în care rolul fazei conductoare o au borurile metalelor de tranziţie. La temperatura de 523 K, în prezenţa unui mare exces de H_3PO_4, diborura de titan se descompune după schema: $TiB_2 + 3\,H_3PO_4 + 6\,H_2O = Ti(H_2PO_4)_2 + 2\,H_3BO_3 + 4{,}5\,H_2$. Prin tratarea termică a amestecului de reacţie pînă la temperatura de 1 270 K, au loc o serie de transformări fazice, însoţite de variaţii ale formelor cristaline şi ale caracteristicilor electrice ale produselor.

KOLCIN, V. V., SEMENOV, I. G. şi AMIROV, R. A., Izv. Akad. Nauk S.S.S.R., Neorg. Materiali, **21**, nr. 5, mai 1985, p. 842—845.

G.G.

CHIMIE ORGANICĂ

Reacţii reducătoare ale compuşilor carbonilici accelerate de soluţii apoase de triclorură de titan. O nouă metodă pentru sinteza unor pinacoli simetrici şi asimetrici. În ultimii ani atenţia a fost îndreptată asupra utilităţii „unor specii de titan cu valenţă joasă" pentru reducerea de compuşi carbonilici alifatici şi aromatici. Aceste reduceri conduc, în funcţie de agentul reducător, Ti(O) sau Ti(II), fie la pinacoli dimeri, fie la produse olefinice dimere. Reacţiile acestea prezintă însă unele inconveniente. Atenţia autorilor a fost îndreptată asupra proprietăţilor reducătoare ale Ti(III), care, spre deosebire de speciile de „valenţă joasă" Ti(0) şi Ti(II), este disponibil în comerţ ca soluţii apoase de $TiCl_3$ astfel încît reducerile pot fi efectuate în soluţie apoasă. Studiul se ocupă cu reacţia de cuplare a compuşilor carbonilici, în mediu atît acid cît şi bazic, utilitatea ei la sinteze şi limitările pentru prepararea unor pinacoli simetrici, mecanismul posibil pentru cuplarea mediată de $TiCl_3$, cercetat prin factori sterici şi polari care influenţează raportul dl/mezo în produsele pinacolice. De asemenea se arată aplicabilitatea largă a metodei, efectuată într-o singură treaptă, pentru sinteza unor pinacoli asimetrici, precum şi implicaţiile mecanistice ale reacţiei. Reacţia este caracterizată prin condiţii operaţionale simple, chimioselectivitate mare, randamente ridicare de produse finale, dovedindu-se o procedură excelentă de sinteză de pinacoli.

CLERICI, A. şi PORTA, O., Chim. Ind. (Milano), **67**, nr. 4, apr. 1985, p. 187—198.

E.B.

Izomerizarea alcoolilor alilici catalizată de complecşi de vanadiu sau molibden. Au fost preparaţi sisteme catalitice din $VO(acac)_2$ sau $MoO_2(acac)_2$ şi $Me_3SiOOSiMe_3$, *in situ*. Ele sînt eficiente la izomerizarea alilică a alcoolilor primari sau secundari la alcooli terţiari. De asemenea permit izomerizarea regioselectivă a 6-metil-1,2,5-heptatrien-4-olului fie în (*E*)-2-metil-3,5,6-heptatrien fie în (*E*)-6-metil-3,5-heptadien-2-ol, funcţie de condiţiile de reacţie. Ambele reacţii au loc în solvent aprotic, în condiţii blînde. Se discută rolul peroxidului de bis(trimetilsilil) în sistemele catalitice folosite.

MATSUBARA, S., OKAZOE, T., TAKAI, K. şi NOZAKI, H. Bull. Chem. Soc. Jpn., **58**, nr. 3, mart. 1985, p. 844—849.

E.B.

Preparări convenabile ale unor 1,2,4-tiadiazoli 3,5-disubstituţi prin dimerizare oxidativă de tioamide. Tiadiazolii sînt folosiţi pentru bactericide, fungicide, erbicide, antibiotice etc. şi se cunosc un număr de preparări ale acestora. Prepararea 1,2,4-tiadiazoli 3,5-disubstituiţi se poate efectua după trei metode principiale, una din ele fiind dimerizarea oxidativă. Cum această din urmă metodă principială suferă în unele cazuri dezavantaje, autorii au preparat 1,2,4-tiadiazoli 3,5-disubstituiţi (2) prin reacţia dintre tioamide (1) cu DMSO, în prezenţa unui reactant electrofil care să reacţioneze cu atomul de sulf din tioamidă (iodură de 1-metil-2-clorpiridiniu, clorură de benzoil, clorură de acetil, HCl 36%, clorură de trimetilsilil, anhidridă acetică şi iodură de metil), în solvenţi organici. Tiadiazolii pot fi obţinuţi de asemenea din *1*, prin reacţia cu NBS. Este descrisă şi obţinerea tiadiazolilor *2* prin conversia S-oxizilor de tioamidă cu reactanţi electrofili. Toate reacţiile au loc la temperatura camerei şi conduc la randamente mari, chiar cantitative, de produse.

TAKIKAWA, Y., SHIMADA, K., SATO, K., SATO, S. şi TAKIZAWA, S., Bull. Chem. Soc. Jpn., **58**, nr. 3, mart. 1985, p. 995—999.

E.B.

Sinteza, proprietăţile şi evaluarea analitică a acidului 5-(p-anisiliden)-2-tiobarbituric. Sinteza porneşte de la paraanisaldehidă care se aduce peste o soluţie apoasă 2% g/v de acid 2-tiobarbituric. Se adaugă acid clorhidric concentrat, sub agitare, amestecul obţinut se încălzeşte 30' la 30—40°C, agitîndu-se continuu şi se răceşte la temperatura camerei. Se separă cristale galbene care se spală succesiv cu apă fierbinte şi amestec de etanol — acetonă. Puritatea compusului obţinut a fost determinată prin cromatografie în strat subţire pe silicagel G — Merck ca adsorbant, utilizînd ca solvent un amestec de tetraclorură de carbon — cloroform. Punctul de topire al cristalelor este de 317—319 °C. Prin analiza termică diferenţială (luînd ca material de referinţă Al_2O_3) nu s-a constatat nici o transformare structurală şi nici o modificare morfologică în timpul încălzirii. Compusul obţinut a fost analizat prin spectroscopie în ultraviolet, în infraroşu şi spectrometrie de masă. Prezenţa unei benzi vizibile de puternică absorbtivitate sugerează că forma de *n*-tiol predomină asupra formei ceto. Ca şi alţi acizi tiobarbituric, compusul obţinut prezintă în medii acid — bază etape de disociere datorate pierderii protonilor grupării — SH în mediu slab alcalin şi ai grupării — NH în mediu puternic

alcalin. De asemenea, acidul 5-(*p*-ansiliden)-2-tiobarbituric a fost identificat prin reacţii microcristaline şi colorate în extract eterat ca un proces de extracţie selectiv în mediu acid. Coloraţia violetă indică un răspuns pozitiv în cazul testului Zwikker, iar testul Parri indică un răspuns pozitiv prin apariţia unui precipitat albastru. În testul microcristalin se obţin cristale de culoare galbenă închisă.

GUILLEN SANS, R., BAUTISTA PALOMA, F. J. şi GUZMAN CHOZAS, M., Boll. Chim. Farm., **124**, nr. 3, 1985, p. 115—123.

M.M.

Sinteza şi activitatea antibacteriană unor derivaţi azometin şi aminoetil ai 2,7-dimetoxichinolin-3-carboxialdehidă. Derivaţii azometinici ai 2,7-dimetoxichinolin-carboxialdehidei se obţin prin condensarea 2,7-dimetoxichinolin carboxialdehidei cu *p*-aminofenol, sulfamidă, sulfaguanidină în alcool etilic absolut. Derivaţii obţinuţi se convertesc după aceea în derivaţii aminometilici corespunzători prin reducere cu borohidrură de sodiu în alcool etilic absolut. În primă etapă amestecul de reacţie se filtrează cald şi produsul se purifică prin spălare cu alcool etilic absolut fierbinte. Pentru obţinerea celei de-a doua serii de derivaţi la compuşii azometinici sub formă de suspensie în alcool etilic absolut se adaugă, în exces, sub agitare mecanică, borohidrură de sodiu; după îndepărtarea solventului prin evaporare, reziduul obţinut se dizolvă în apă la care se adaugă acid acetic diluat pînă la *p*H 6—7; precipitatul se filtrează şi cristalizează cu un solvent potrivit. Determinarea activităţii antibacteriene arată că dintre compuşii obţinuţi cel mai activ este derivatul azometinic cu formula $C_{19}H_{19}N_5O_4S.H_2O$, ceilalţi avînd doar o acţiune moderată.

GATTI, R., CAVRINI, V., CESARONI, M. R. şi ROVERI, P., Boll. Chim. Farm., **124**, nr. 2, 1985, p. 69—74.

M.M.

INGINERIE CHIMICĂ

Dozarea unor substanţe solide şi fluide. Dozarea unor componente de reacţie, o etapă importantă la procese de inginerie chimică, se poate efectua continuu sau discontinuu şi necesită: o limitare cantitativă, respectiv măsurarea fluxului sau cantităţii de dozat; de obicei un adaos de energie; indicarea unei valori prescrise. Cu creşterea dezvoltării automaticii, electronicii şi prelucrării datelor au crescut şi cerinţele adresate procedeelor de dozare. Există o diferenţă fundamentală între procedeele de dozare cu şi fără măsurarea fluxului, respectiv cantităţii de dozat. În articol se discută principalele procedee de dozare fără măsurare şi cu măsurare, după care sînt indicate diferite utilaje folosite în acest scop: pompe de dozare aplicate pe scară largă la dozarea de lichide, aparate de dozare pentru solide, aparate de dozare cu măsurare de mase, aparate de pozare cu măsurare de volume etc. Sînt subliniate unele criterii actuale, importante, şi consideraţii comparative cu privire la costurile de investiţii, energia necesară, etanşeitate, igienă etc.

VETTER, G., Chem.-Ing.-Tech., 57, nr. 5, mai 1985, p. 395—409.

E.B.

Amestecarea în maşini cu melc. 1. **Omogenizarea.** Materiile prime polimerizate, termoplastice, avînd un profil prost de calitate, trebuie să fie amestecate cu adaosuri de plastifiant, stabilizator, colorant, agent antistatic, agent ignifug, umplutură etc. Deoarece atît materia primă, cît şi adaosurile pot fi solide sau lichide, solubile sau insolubile între ele, amestecarea reprezintă omogenizare, suspendare, dezaglomerare, emulsionare amestecare de solide şi transfer de căldură. Acţiunea de omogenizare a extruderului cu un singur melc, convenţional, este mică atunci cînd contrapresiunea este redusă, din care cauză se folosesc un adaos de elemente de amestecare, care se montează pe melc. Întrucît la maşini cu un singur melc, cu o excepţie, produsele care trebuie omogenizate se pot lipi pe suprafaţa melcului şi să formeze cruste, manifestînd astfel un spectru larg de şedere, pentru materiale care se degradează sau se reticulează uşor se folosesc maşini cu două sau mai multe melcuri. În articol sînt discutate diferite tipuri de maşini de amestecare cu melc.

PAHL, M. H., Chem.-Ing.-Tech., 57, nr. 5, mai 1985, p. 421—430.

E.B.

Localizarea defectelor în coloanele de distilare. Articolul tratează problemele apărute în cursul exploatării continue a instalaţiilor de distilare. Aceste probleme pot interveni în: (a) sistemul capului de coloană; (b) coloane; (c) sistemul refierbător. Principala funcţie a sistemului capului de coloană este controlul de presiune în coloană; funcţionarea necorespunzătoare a acestui sistem poate proveni de la defecţiuni intervenite în capul de coloană, în condensatoare şi în sistemul de vid. În coloană pot surveni probleme de natură hidraulică, de echilibru şi de instrumentaţie. Defecţiunile sistemelor refierbător variază în funcţie de tipul refierbătorului. Articolul oferă un ajutor valoros pentru depistarea şi înlăturarea defecţiunilor de mai sus.

SHAH, G. C., Magy. Kém. Lapja, **40**, nr. 1, ian. 1985, p. 14—21.

A.W.

Trecerea modelului la scară superioară la similitudine parţială. Reprezentarea unui proces fizico-chimic în lumina teoriei similitudinii are un avantaj esenţial prin faptul că reprezintă o bază sigură pentru trecerea de la scară-model la scară industrială. Dacă este vorba de un proces industrial la care participă substanţe ale căror proprietăţi pot fi simulate precis la testul-model, atunci la testul-model, valorile numerice ale caracteristicilor relevante sînt potrivite cu ajutorul respectivelor substanţe-model. La lichide nenewtoniene sau la substanţe ale căror proprietăţi fizice sînt necunoscute, testele-model trebuie efectuate cu sistemul de substanţe original, industrial, pentru care sînt necesare deseori măsurători pe modele mari, diferite. Cînd aceste din urmă cazuri sînt prea costisitoare sau necesită prea mult timp, se recurge la măsurători pe scară mai mică, ceea ce poate prezenta anumite inconveniente. În asemenea cazuri testele-model trebuie să fie efectuate în condiţiile unei similitudini parţiale cît mai apropiate. Pe baza a cinci exemple din practică, se discută în articol probleme legate de trecerea la scară superioară a modelului, în condiţiile unei similitudini parţiale. Două exemple se referă la desfacerea unui proces în componente, care apoi sînt cercetate separat; la un exemplu sînt date la o parte, în mod voit, anumite criterii de similitudine şi apoi se verifică reacţia lor asupra întregului proces; la un exemplu se consideră drept criteriu de dimensionare în tehnica agitării, capacitatea agitatorului raportată la volum; la proiectarea unei coloane cu bule se porneşte de la viteza superficială a gazului.

ZLOKARNIK, M., Chem.-Ing.-Tech., 57, nr. 5, mai 1985, p. 410—416.

E.B.

Ridicarea la scară a coloanelor de absorbţie cu umplutură. Economicitatea umpluturilor folosite în practică la absorbţie, respectiv rectificare, depinde foarte mult de efectul de separare, care, la dimensiuni mari ale coloanei, este foarte greu de prevăzut prin calcul. În articol se relatează despre cercetările efectuate în scopul determinării eficacităţii inelelor NSW din material plastic la ridicare la scară („scale-up"). Experienţele au fost făcute în coloane cu diametrul de 300, 1 000 şi 1 400 mm. Drept sistem de testare s-a ales amestecul de amoniac/aer-apă în condiţii normale. Rezultatele experimentale au fost interpretate după procedeele cunoscute din literatură, care permit la un raport cunoscut dintre diametrul coloanei şi diametrul umpluturii şi grade de încărcare diferite ale coloanei determinarea gradului de eficacitate al coloanei. Aceste rezultate arată că coloana cu umplutură din inele NSW nu prezintă probleme la ridicarea la scară, cu condiţia ca distribuţia iniţială de lichid să fie uniformă: eficienţa, cît şi căderea de presiune raportate la o unitate de transfer de masă sînt ambele independente de diametrul coloanei.

BILLET, R., MAĆKOWIAK, J., KOZIOL, A. şi SUDER, S., Fette-Seifen-Anstrichmittel, **87**, nr. 5, mai 1985, p. 201—205.

A.W.

Optimizarea parametrilor procesului într-o instalaţie de distilarea ţiţeiului. Fundamentul la modelarea de procese de distilare pentru amestecuri complexe îl formează conceptul cu pseudocomponente. Cuplarea modelului de proces cu procedeul de optimizare necesită o mare adaptabilitate care să permită o bună flexibilitate în ceea ce priveşte problemele de optimizare ce trebuie rezolvate şi o mare variabilitate în ceea ce priveşte întroducerea diferitelor procedee de rezolvare. Pentru formularea problemei de optimizare trebuie aleşi parametrii de optimizare şi formulate funcţiile scopului şi condiţiile secundare. Utilitatea sistemului de program este demonstrată pe exemplul distilării ţiţeiului.

GOHRKE, E. şi NOLL, G., Chem. Tech. (Leipzig), 37, nr. 6, iun. 1985, p. 243—246.

E.B.

Umpluturi statice din tablă pentru extracţia lichid — lichid în contracurent. Umpluturile ordonate găsesc astăzi o largă utilizare la procedeele termice de separare a materialelor; asemenea umpluturi pot servi la prelucrarea unor fluxuri mari de rafinate şi pentru extracţia lichid — lichid, la un număr de talere relativ redus, necesar separării. Din categoria umpluturilor de tablă ordonate fac parte nu numai cunoscutele inele Bialeck, dar şi umplutura de tablă Montz. Pornind de la legile găsite prin studiile efectuate pe inelele Bialeck, s-a putut determina forma optimă a umpluturii de tablă în cazuri date. Aceste previziuni au fost confirmate prin măsurători pe sisteme toluen — apă, toluen—acid acetic—apă şi toluen—acetonă—apă, în condiţii normale, într-o coloană cu diametrul de 150 mm şi o înălţime a umpluturii de 2,4 m. În cursul acestor experienţe s-au determinat punctul de inundare, conţinutul de lichid al fazei disperse, precum şi înălţimea unităţii de transfer de masă în faza dispersă şi în faza continuă, la rapoarte de încărcare diferite; rezultatele rămîn valabile la ridicarea la scară cu condiţia ca înălţimea elementelor de umplutură să nu depăşească 50 mm.

BILLET, R. şi MAĆKOWIAK, J., Fette-Seifen-Anstrichmittel, 87, nr. 5, mai, 1985, p. 205—208.

A.W

Utilizarea hidrocicloanelor pentru separarea lichidelor nemiscibile. Deşi hidrocicloanele au dat bune rezultate în practică la separarea continuă a particulelor solide din fluxuri de suspensii, ele nu s-au impus pînă în prezent în domeniul separării lichidelor nemiscibile. Faţă de aparatele de separare convenţionale, cum sînt bazinele decantoare şi centrifugele, hidrocicloanele prezintă numeroase avantaje, printre care volumul de construcţie redus, durata de retenţie mai scurtă şi lipsa elementelor mobile, dar în schimb ridică probleme în ceea ce priveşte adaptarea lor la o problemă de separare dată. În articol se tratează principiul lor de funcţionare, gradul de eficacitate a separării şi se dau exemple de utilizări printre care, separarea picăturilor de ulei. În concluzii se menţionează că nu s-a acordat pînă în prezent suficientă atenţie posibilităţilor de utilizare a hidrocicloanelor pentru separarea lichidelor nemiscibile în domeniul tehnicii nucleare şi al protecţiei mediului ambiant şi, deci, ar fi de dorit completarea cît mai grabnică a acestor lacune.

BRAUN, TH., Chem. Ind., 108, (XXXVII), nr. 5, mai 1985, p. 331—333.

A.W.

INDUSTRIE ANORGANICĂ

Influenţa ionilor sulfat asupra extracţiei zirconiului din soluţii acide. În vederea creşterii eficienţei instalaţiilor industriale de separare a zirconiului de hafniu, s-a cercetat influenţa ionilor sulfat asupra procesului de extracţie lichid—lichid. Rezultatele încercărilor au arătat că ionii sulfat, prezenţi în soluţia iniţială, dar nelegaţi chimic cu zirconiul, practic nu influenţează procesul de extracţie. În acelaşi timp, randamentul de extracţie al zirconiului creşte proporţional cu mărirea aciditătii soluţiei. Determinările efectuate au o mare importanţă practică, deoarece înlătură necesitatea spălării avansate a hidroxidului de zirconiu înainte de dizolvarea acidă făcută în vederea extracţiei.

TÎLOV, I. A., REZNIK, A. M., LIUBUSKINA, L. I. ş.a., Izv. Vissih Ucebn. Zavadenie, Tvet. Metallurghia, nr. 2, mart.—apr. 1985, p. 69—71.

G.G.

Condiţiile optime de descompunere a fluoritului cu soluţii de acid sulfuric. Descompunerea fluoritului natural cu soluţii diluate de acid sulfuric, conform reacţiei: $CaF_2 + H_2SO_4 = CaSO_4 + 2HF$, are loc cu un considerabil consum de căldură, care se micşorează relativ puţin cu creşterea temperaturii şi creşte brusc cu scăderea concentraţiei acidului sulfuric de atac. Pe baza analizei matematice a datelor practice din fabricile care produc criolită, pornind de la fluorit, s-a stabilit că în instalaţiile în care are loc prelucrarea concentratelor de fluorit este indicat să se lucreze în echicurent de gaze arse şi de masă de reacţie.

PODDÎMOV, V. P., VLASOV, I. N., BUDEEV, I. A. şi RUDAKOV, V. S., Tvet. Met., nr. 4, apr. 1985, p. 53—55.

G.G.

Prelucrarea deşeurilor solide din producţia pentaoxidului de vanadiu din oxiclorura de vanadiu tehnică. În procesul de fabricare a V_2O_5 din oxiclorura de vanadiu tehnică aplicînd procedeul de hidroliză în mediu alcalin, se obţin cantităţi importante de deşeuri lichide şi solide, cu conţinut de vanadiu. S-a elaborat o nouă schemă tehnologică pentru prelucrarea deşeurilor solide, care aveau următoarele conţinuturi medii: 1—3% ($CuO + Fe_2O_3 + MgO + Na_2O$); V_2O_5 — 2,0 — 4,0%; TiO_2 — 15—25%; H_2O — restul. Pe baza tehnologiei elaborate, din deşeuri de compoziţia arătată, se obţine un produs granulat cu un conţinut ridicat de titan, folosit drept sorbent şi, în acelaşi timp, se realizează valorificarea vanadiului sub formă de metavanadat de amoniu, NH_4VO_3.

HODEAŞEV, M. B., ONORIN, S. A., VOLHIN, V. V. ş.a., Tvet. Met., nr. 4, apr. 1984, p. 66—68.

G.G.

Obţinerea oxiclorurilor de wolfram. Oxiclorurile de wolfram, $WOCl_4$, $WOCl_4$ şi WO_2Cl_2, sînt produse intermediare importante în procesul de obţinere a wolframului din minereuri şi se utilizează de asemenea drept materii prime pentru obţinerea unor compuşi anorganici şi organici ai wolframului. S-a stabilit că pentru separarea $WOCl_4$ de WO_2Cl_2 se poate folosi tehnologia de extragere a $WOCl_4$ cu eter absolut, operaţie prin care WO_2Cl_2 rămîne în reziduu. După distilarea solventului se separă $WOCl_4$ nesolvatat. Se mai propune o tehnologie de obţinere a WO_2Cl_2 prin hidroliza controlată a WCl_6, $WOCl_4$ sau a unui amestec de $WOCl_4 + WO_2Cl_2$.

KUCEIKO, S. I. şi TUROVA, N. I., J. Neorg. Him., 30, nr. 5, mai 1985, p. 1327—1330.

G.G.

Dezvoltarea structurii porilor şi a capacităţii de adsorbţie la cărbuni bruni în timpul coxificării şi gazificării parţiale cu vapori de apă. Pentru cercetarea proceselor de gazificare parţială au fost coxificate brichete de cărbune brun la temperaturi între 500 şi 900°C. Viteza de încălzire a fost 1 K/min pînă la 400°C şi 2,8 K/min peste această temperatură. Gazificarea cu vapori de apă a fost efectuată într-un cuptor rotativ de laborator. Urmărirea dezvoltării structurii porilor şi a proprietăţilor adsorbtive, cît şi a rezistenţei la uzură prin frecare a cocsurilor ca atare şi a celor parţial gazificate din cărbuni bruni a arătat că odată cu modificarea condiţiilor tehnologice se modifică şi proprietăţile produselor. Semicocsurile dau, la conversii pînă la circa 60%, produse parţial gazificate cu o capacitate mare de adsorbţie pentru molecule mari (de exemplu, albastru de metilen), dar rezistenţa produselor este mică. Temperaturi mai ridicate de coxificare şi de gazificare conduc la formarea de microporozităţi şi rezistenţă mai ridicată ale produselor.

BORN, M. şi KLOSE, E., Chem. Tech. (Leipzig), 37, nr. 6, iun. 1985, p. 249—253.

E.B.

Zeoliţi naturali drept constituenţi ai cimenturilor amestecate. Denumirea de cimenturi amestecate se referă la acei lianţi preparaţi prin amestecarea de anumite adaosuri active la clincherul de ciment portland. Aceste adaosuri sînt capabile să reacţioneze cu varul, pus în libertate prin hidroliza silicaţilor, şi să formeze faze stabile, responsabile pentru rezistenţa chimică, în special faţă de sulfaţii (apă de mare) din construcţii. Deoarece proprietatea principală a adaosului activ este reactivitatea lui mare faţă de var, s-au efectuat cercetări pentru a evalua activitatea unei serii de zeoliţi în comparaţie cu cea a echivalentului nezeolitic, anume a puzzolanelor pure, folosite curent la fabricarea cimenturilor puzzolanice portland. În acest scop, autorii au preparat cimenturi amestecate, adăugînd la clincherul de ciment portland diferite cantităţi de zeoliţi naturali provenite de la diverse localităţi din Italia. Pe baza evaluării „puzzolanicităţii" liganzilor examinaţi, s-a putut constata comportamentul excelent al cimenturilor amestecate preparate cu tufuri litoide. Au fost efectuate teste cu privire la rezistenţa la compresiune pe diferite mortare normale a cimenturilor, capacitatea de minimizarea fenomenului de expansiune ce se face simţit la reacţia alcaliilor cu unii constituenţi din agregatele folosite pentru mortare şi betoane etc.

SERSALE, R. şi FRIGIONE, G., Chim. Ind. (Milano), **67**, nr. 4, apr. 1985, p. 177—180.

E.B.

Cercetarea procesului de regenerare a sărurilor de potasiu-magneziu din soluţii-mamă în producţia îngrăşămintelor potasice fără clor. În procesul de obţinere a îngrăşămintelor potasice lipsite de clor din minereuri potasice poliminerale, au o importanţă tehnico-economică deosebită procedeele de regenerare a sărurilor din soluţiile-mame, rămase după cristalizarea componentelor principale. În vederea stabilirii tehnologiei optime de regenerare, s-a cercetat sistemul $NaCl-KCl-K_2SO_4-MgCl_2-MgSO_4$ la temperaturi de 50—100°C şi s-au stabilit domeniile de cristalizare în care se pot obţine îngrăşăminte mixte, practic lipsite de cloruri.

SOLIEV, L., GOROŞCENKO, I. G., BORISENKO, L. A. şi GORNIKOV, I. I., J. Pricl. Him., **58**, nr. 4, apr. 1985, p. 721—724.

G.G.

Sistemul $K_4P_2O_7-K_2HPO_4-H_2O$ În îngrăşămintele lichide de tipul NPK pe bază de acid polifosforic, clorură de potasiu şi amoniac, principalii compuşi chimici care constituie soluţia sînt orto-, piro şi tripolifosfaţii de potasiu şi amoniu. În vederea precizării reacţiilor care au loc între componetele îngrăşămîntului, s-a cercetat sistemul $K_4P_2O_7-K_2HPO_4-H_2O$ la temperaturi cuprinse între −48,3 şi 60°C. Sistemul este de tip eutectic simplu. Au fost determinate domeniile de cristalizare ale compuşilor $K_4P_2O_7\ 3H_2O$; $K_2HPO_4.\ 6H_2O$; $K_2HPO_4.\ 3\ H_2O$ şi K_2HPO_4.

IANŢIEVA, S. H., NAMAZOV, S. S., TUHTAEV, S. şi KUCEAROV, H., J. Neorg. Him., **30**, nr. 5, mai 1985, p. 1336—1339.

G.G.

INDUSTRIE ORGANICĂ

Separarea amestecurilor de ulei/acid stearic prin extracţie cu un solvent supercritic. Echilibrele de fază în sistemul acid oleic/acid stearic/CO_2 prezintă la presiuni de pînă la 600 bar şi temperaturi între 60 şi 100°C, solutropie, într-un domeniu extins (0,2—2,0% în greutate, în raport cu acizii graşi). Experienţele de extracţie efectuate într-o coloană cu tub spintecat, la o concentraţie de CO_2 de 1% în greutate au arătat că, la viteze relative mai mari dintre faza gazoasă şi lichidă, are loc o îmbogăţire în acid oleic a CO_2, chiar şi în condiţiile în care conform echilibrului termodinamic ar fi de aşteptat o îmbogăţire în acid stearic. Însemnează că procesul de îmbogăţire este determinat de viteza transferului de masă. Efectul de separare este o funcţie a vitezei relative a fazelor din coloană.

TIEGS, C. şi PATER, S., Fette-Seifen-Anstrichmittel, **87**, nr. 6, iun. 1985, p. 231—235.

A.W.

INDUSTRIE ORGANICĂ. MEDICAMENTE. LACURI ŞI VOPSELE

Îndepărtarea uleiului din lecitina brută prin extracţie cu jet de dioxid de carbon de înaltă presiune. Extracţia cu solvenţi a amestecurilor de substanţe viscoase ridică greutăţi atunci cînd trebuie efectuată sub înaltă presiune. Greutatea practică constă în realizarea unui contact intim între solvent şi substrat. Această constatare este valabilă în special pentru separarea uleiului din lecitina brută cu dioxid de carbon comprimat, căci pe măsură ce se îndepărtează componentele lichide rezultă o masă tot mai rigidă. Se descriu pe scurt şi se discută diferite procedee menite să rezolve această problemă: depunerea lecitinei brute pe materiale de suport, adaosul de solvenţi organici şi utilizarea unei autoclave cu agitare. Superior acestor metode este noul procedeu în jet de înaltă presiune, care poate fi realizat şi în proces continuu. Procedeul permite obţinerea într-o singură treaptă de rafinare a unei lecitine lipsite de ulei, slab colorate şi pulverulente, de înaltă calitate. Se prezintă diversele aspecte ale noului procedeu de separare.

STAHL, E. şi QUIRIN, K.-W., Fette-Seifen-Anstrichmittel, **87**, nr. 6, iun., 1985, p. 219—224.

A.W.

Studii asupra comprimării directe a preparatelor farmaceutice. Pentru evaluarea rolului forţei de comprimare asupra sorbţiei umidităţii, penetrării apei, proprietăţilor mecanice, timpului de dezagregare, vitezei de dizolvare şi biodisponibilităţii au fost preparate microcapsule conţinînd sulfadiazină şi gelatină, deoarece s-a constatat că posedă proprietăţi fizice standard superioare celor din sulfadiazină şi Avicel. Pentru comparaţie au fost folosite comprimate obţinute prin comprimare directă a sulfadiazinei cu Emcompress şi gelatină ca dezagregant. Microcapsulele cu sulfadiazină au fost amestecate cu stearat de magneziu 1%, într-un malaxor Turbula, timp de 10 minute şi amestecul obţinut a fost comprimat pe o maşină excentrică. După stocare la o umiditate relativă de 100% s-a constatat că forţa de compresie nu are nici un efect asupra umidităţii absorbţiei, valorile fiind aproape aceleaşi. Gelatina utilizată ca liant în microcapsule absoarbe relativ mai puţină umiditate decît cea utilizată ca dezagregant. Viteza de penetrare a apei în microcapsulele şi comprimatele cu Emcompress scade marcant pe măsura creşterii forţei de comprimare. Creşterea forţei de comprimare determină o creştere liniară a durităţii microcapsulelor şi comprimatelor cu Emcompress. Friabilitatea microcapsulelor din comprimate descreşte pe măsura creşterii forţei de comprimare în timp ce în cazul comprimatelor cu Emcompress friabilitatea acestora scade prin creşterea forţei de comprimare. De asemenea, creşterea forţei de comprimare determină creşterea timpului de dezagregare şi a vitezei de dizolvare. În privinţa biodisponibilităţii, comprimatele cu microcapsule se pare că nu au un efect retard faţă de cele conţinînd Emcompress.

GRAF, E., GAHNEM, A. H. şi MAHMOUD, H., Pharm. Ind., **47**, nr. 5, mai 1985, p. 534—538.

M.M.

PETROCHIMIE

Determinarea curbelor de distilare a unor probe de petrol. Microanaliza termogravimetrică (TG) a unor probe de petrol poate furniza rapid şi cu bună aproximaţie curba de distilare la punctul de fierbere normal. Această tehnică, cu adaptări specifice, a fost aplicată cu succes la probe de 10 mg, în fiole de sticlă. Rezultatele obţinute prin creşterea temperaturii în trepte programate demonstrează o reproductibilitate bună. Deviaţiile între o diagramă TG şi curba corespunzătoare de distilare sînt situate în domeniul deviaţiilor standard ale metodei ASTM D 2892. Sînt discutate rezultatele obţinute pe şapte probe de petrol de diferite origini.

CARDILLO, P. şi GALTIERI, A., Riv. dei Comb., **39**, nr. 1, ian. 1985, p. 15—20.

T.S.

Îndepărtarea arseniului din hidrocarburi. Mici cantităţi de compuşi cu arseniu, existente în fracţiunile petroliere utilizate la alimentarea instalaţiilor de cracare catalitică în strat fluidizat, în concentraţii de circa 1 p.p.m. apar în produse. Prezenţa acestora constituie un inconvenient pentru catalizatorii metalici cu activitate şi selectivitate înaltă folosiţi la obţinerea produselor de puritate înaltă, cum sînt cei de hidrogenare a acetilenelor din etenă. Pentru reţinerea arseniului din fluxul de hidrocarburi au fost selectaţi oxidul de cupru/alumină, recomandat pentru gaze cu conţinut redus de acetilene, şi oxidul de plumb/alumină, preferat cînd sînt prezente şi hidrocarburi acetilenice. Procedeul a fost verificat într-o instalaţie industrială. Activitatea celor doi sorbenţi este diminuată în cazul prezenţei hidrogenului sulfurat în gaze sau a apei şi hidrocarburilor în stare lichidă.

CARR, N. L., STANIFELD, D. L. şi ROBERTSON, H. G., Hydroc. Process., **64**, nr. 5, mai 1985, p. 100—102.

T.S.

APE REZIDUALE. POLUARE

Planificarea sistematică la construirea de instalaţii pentru purificarea gazelor reziduale. Gaze reziduale cu conţinut de substanţe dăunătoare pot rezulta în timpul unor producţii, la realizarea de energie şi la îndepărtarea deşeurilor. Ca urmare a înăspririlor dispoziţiilor referitoare la poluarea aerului, în multe instalaţii în care se degajă substanţe dăunătoare, emisiunile trebuie mult reduse. În articol se descrie, pe baza unui exemplu simplu şi general, modul de lucru la planificarea unei instalaţii de purificarea gazelor reziduale. Sistematica rezolvării problemei constă în: analiza situaţiei, formularea obiectivului urmărit, procedee principial posibile şi promiţătoare, analizarea şi evaluarea variantelor de procedee, stabilirea conceptului.

RINN, G., Chem.-Ing.-Tech., 57, nr. 5, mai 1985, p. 431—439.

E.B.

Noi dezvoltări ale procedeului de sorbţie pentru epurarea gazelor. După o scurtă trecere în revistă a proceselor de epurare a gazelor, se prezintă realizările recente ale procedeelor prin sorbţie, care au fost introduse în special la îndepărtarea SO_2 şi NO_x din gazele de coş. Sînt relatate şi constatările făcute pe instalaţii industriale, acolo unde este cazul. Cu excepţia CO, aceşti poluanţi se îndepărtează de obicei prin procedee de sorbţie din gazele inclusiv aerul exhaustat. În afară de aceasta, există eforturi de a realiza o reducere a emisiilor la sursa de poluanţi. Pe primul loc stă în această privinţă SO_2. O reducere a emisiei de SO_2 este posibilă în domeniul centralelor de forţă şi al industriei chimice; în gospodării nu poate veni în consideraţie decît utilizarea unor combustibili săraci în sulf. Spre deosebire de SO_2, pentru separarea oxizilor de azot nu se dispune încă de procedee tehnice verificate timp de mai mulţi ani.

KERN, H., Chem. Ind., **108**, (XXXVII), nr. 5, mai 1985, p. 349—353.

A.W.

Studiul dinamicii de adsorbţie a vaporilor solvenţilor organici pe fibre carbonice. În vederea creşterii eficienţei de purificare a reziduurilor gazoase industriale care conţin vapori de solvenţi organici, s-a cercetat adsorbţia acestora pe fibre carbonice, obţinute prin tratamentul termic la 1073 K a fibrelor de viscoză şi activate apoi cu vapori de apă. Studiul dinamicii de adsorbţie a vaporilor de benzen, alcool izopropilic şi metiletilcetonă pe fibre carbonice a arătat o viteză mărită a procesului de adsorbţie pe fibre carbonice, comparativ cu cea pe materiale cărbunoase granulate.

EFIMOVA, T. A., MEERSON, L. A., ASTOHOV, V. A. şi GAVRILOV, M. Z., J. Pricl. Him., **58**, nr. 4, apr. 1985, p. 766—770.

G.G.

DIVERSE

Studiul oxazolbenzodiazepinelor prin spectroscopie de rezonanţă magnetică nucleară şi spectroscopie de masă. Oxazolam şi cloxazolam, două noi substanţe din grupa oxazolbenzodiazepinelor, posedă un ciclu oxazolic saturat alăturat unui ciclu diazepinic, fiind din punct de vedere chimic: 10-clor-2,3,7,11b-tetrahidro-2-metil-11b-feniloxazol[3,2-d] [1,4]-6-benzodiazepin-(5H)-onă şi, respectiv, 10-clor-11b-(2-clorfenil)-2,3,7,11b-tetrahidrooxazol[3,2-d] [1,4] 6-benzodiazepin-(5H)-onă.

Spectrul RMN prezintă în cazul cloxazolamului un pic la 8,26 p.p.m. şi în cel al oxazolamului, două picuri la 8,49 şi 8,80 p.p.m. aparţinînd atomului de hidrogen legat de atomul de azot în poziţia 7 (azot amidic). Protonii ciclului oxazolic şi diazopinic apar sub forma cîtorva grupări de semnale într-o gamă largă de deplasări chimice. Principalele diferenţe în spectrele RMN ale celor două medicamente constau în prezenţa a unuia sau a două dublete în regiunea cuprinsă între 1,2 şi 1,5 p.p.m., datorate grupării metil legate de ciclul oxazolic; acestea indică un slab echilibru conformaţional la temperatura camerei. Spectrul de masă al celor două substanţe prezintă caracteristici similare. Astfel, în ambele spectre se observă un foarte mic ion molecular cu intensităţi relative de 1,13% şi, respectiv, 3,16%. Prezenţa unui pic M + 1, cu o intensitate relativă mai mare decît valoarea teoretică, indică o protonare în moleculă, probabil într-unul din heteroatomii prezenţi în moleculă (N sau O). Dacă în cazul oxazolamului, baza picului este m/e 251 şi picul se formează prin pierderea ciclului benzenic legat la ciclul diazepinic în poziţia 11b, în cazul cloxazolamului, baza picului este de m/e 237, acesta formîndu-se prin pierderea grupării aromatice legate de ciclul diazepinic în poziţia 11b. O diferenţă foarte însemnată între comportarea oxazolbenzodiazepinelor şi cea a benzodiazepinelor în spectrometria de masă constă în faptul că în oxazolbenzodiazepine, fragmentarea ce produce pierderea grupării aromatice legate de ciclul diazepinic în poziţia 11b formează baza picului spectrului, în timp ce în benzodiazepine, fragmentarea care produce pierderea grupării aromatice legată de ciclul diazepinic în poziţia 5 (echivalentă cu poziţia 11b în oxazolbenzodiazepine) în mod obişnuit nu se observă.

ALONSO, R. M., ş.a., Boll. Chim. Farm., **214**, nr. 1, ian. 1985, p. 46—51.

M.M.

Utilizarea biocatalizatorilor imobilizaţi. Biocatalizatorii acţionează în mod similar cu catalizatorii anorganici: reduc energia de activare a reacţiilor (bio)chimice. Biocatalizatorii acţionează mult mai rapid şi totodată substrat- şi stereospecific şi, de obicei, la temperatura normală. Avantajele lor sînt însoţite însă de dezavantaje, în primul rînd de instabilitate şi greutatea reutilizării lor. Aceste dezavantaje sînt în parte înlăturate prin imobilizarea biocatalizatorilor. Aceasta se realizează prin legarea lor de suporţi sau între ei, prin înglobare în matrice polimere naturale sau sintetice, prin capsularea în membrane sau prin efectuarea reacţiei în membrane. În articol se schiţează principalele utilizări industriale ale biocatalizatorilor imobilizaţi, şi anume: fabricarea L-aminoacizilor cu L-aminoacilază, a siropurilor cu fructoză cu glucozizomerază, obţinerea acidului L-asparaginic din acidul fumaric sintetic, scindarea catenei laterale a penicilinelor cu ajutorul penicilinacilazei, disocierea lactozei din lapte prin intermediul lactazei înglobate în fibre de acetat de celuloză, cît şi procedee cu regenerarea cofactorului. În continuarea articolului se arată cîteva utilizări ale biocatalizatorilor imobilizaţi în analitică, sub formă de biosenzori şi termistori enzimatici. Ca tendinţe noi de dezvoltare se semnalează trecerea în practica industrială la cea de-a doua generaţie de biocatalizatori imobilizaţi, prin utilizarea de sisteme de oligoenzime imobilizate, dependente de cofactori, precum şi combinarea tehnicii de imobilizare cu alte tehnici noi ale biotehnologiei, înainte de toate cu tehnologia genetică.

HARTMEIER, W., Chem. Ind., **108** (XXXVII), nr. 5, mai 1985, p. 321—323

A.W.

Utilizarea lecitinei în înlocuitorii de lapte. Lecitine naturale şi modificate se utilizează ca emulgatori la producerea înlocuitorilor laptelui pentru viţei. În afară de uşurarea obţinerii băuturii pentru viţei, lecitinele îmbunătăţesc digerabilitatea grăsimilor şi reprezintă o sursă de substanţe nutritive esenţiale. Modificarea lecitinelor naturale duce la proprietăţi hidrofile accentuate, a căror valorificare este posibilă în sistemele lecitină—apă şi lecitină—ulei—apă. În afară de aceasta, proprietăţile unei lecitine trebuie determinate şi prin teste practice, folosindu-se componenţi cu proteine, pentru a se putea evalua, pe lîngă emulsionarea grăsimilor şi stabilitatea emulsiilor. Rezultatele testelor de laborator în comparaţie cu producerea emulsiilor de lapte la scară de fermă arată necesitatea folosirii unor condiţii de agitare energică şi în condiţii de laborator.

NIEUWENHUYZEN, W. VAN, Fette-Seifen-Anstrichmittel. **87**, nr. 5, mai 1985, p. 197—201.

A.W.

Determinarea cuprului în Cu_2O prin RMN. Semnale slabe [63] Cu caracteristice cuprului metalic au fost observate în spectrul RMN, în trei cristale de Cu_2O de tip C, nu şi în cristale de tip A şi B. Rezonanţele sînt asimetrice în două din cele trei cristale. Unul dintre cristale prezintă efecte de profunzime a penetraţiei implicînd valori mai mari sau egale cu 23 μm ale grosimii particulelor, altul prezintă o „lărgire" cvadrupolară de ordinul doi asociată probabil tensiunilor sau efectelor de suprafaţă. Din suprafaţa semnalelor s-a determinat concentraţia precipitatului de cupru de 0,023—0,034%. Pentru cristalele de tip A şi B se poate fixa o limită superioară a concentraţiei de 3—7 p.p.m. după importanţa contribuţiei sateliţilor la rezonanţă. Semnale Cu_2O intense, observate pentru o anumită orientare arată că o parte din cristal a crescut cu feţele (111).

HUGES P. G., MOHANTY, S. şi a. Can. J. Phys., **63**, nr. 3, mart. 1985, p. 397—401.

T.S.

Studiul unor amestecuri de bitum cu polipropenă atactică. S-au examinat amestecuri de polipropenă atactică cu reziduuri bituminoase de diferite proveniențe şi cu bitumuri modificate în scopul de a constata relaţia dintre comportarea amestecurilor în funcţie de structura lor şi compoziţia utilizată. Suprafaţa probelor proaspăt preparate, după îmbătrînire termică şi prin expunere la UV, a fost studiată prin patru tehnici microscopice diferite. Comportarea la îndoire la temperatură scăzută pentru o serie de amestecuri a fost examinată prin intermediul unei metode Fraass modificată. S-a determinat compoziţia de bitum folosită şi s-a exprimat procentual concentraţia de asfaltene, răşini, hidrocarburi aromatice şi saturate. S-a concluzionat că în toate cazurile există o legătură strictă între tipul de polimeri şi compoziţia bitumurilor care permite obţinerea unor amestecuri satisfăcătoare.

COSTANTINIDES, G., LOMI, C. şi SCHROMEK, N, Riv. dei Comb., **39**, nr. 1, ian. 1985, p. 1—14.

T.S.

Metode de difracţie a razelor X pentru determinarea pigmenţilor anorganici din hîrtie. Două metode de difracţie a razelor X, metoda standardului intern şi de absorbţie-difracţie, au fost utilizate pentru cuantificarea pigmenţilor anorganici din hîrtie. Din cauza prezenţei unei orientări preferenţiale a particulelor din pigmenţi în probele de hîrtie comercială, metoda standardului intern a fost modificată utilizînd o evaluare empirică a constantei de proporţionalitate *K*. Pentru fiecare pigment utilizat (argilă, calcit, talc şi dioxid de titan) s-a obţinut o valoare pentru *K* prin măsurarea intensităţii de difracţie a razelor X obţinute pentru hîrtie standard care conţine diferite cantităţi din fiecare pigment. Aceste valori ale lui *K* sînt utilizate în continuare pentru a evalua cantitatea de pigmenţi conţinută în hîrtia comercială. Dintre metodele utilizate se pare că metoda absorbţie-difracţie este preferată din cauza uşurinţei de aplicare.

BLUHM, T.L., JONES, A.Y. şi DESLANDES, Y., Can.-J. Chem., **63**, nr. 1, ian. 1985, p. 243—248.

T.S.

Controlul dimensiunii particulelor de polistiren. Într-un proces de polimerizare prin dispersie, amestecul de reacţie iniţial se prezintă sub forma unei soluţii omogene, iar polimerul care rezultă precipită sub formă de particule sferice, stabilizate printr-o barieră sterică a polimerului dizolvat. Dimensiunea particulelor este determinată de tendinţa de formare de agregate a polimerului în condiţiile date. În lucrare s-a studiat polimerizarea stirenului în diverşi solvenţi utilizînd derivaţi ai celulozei ca stabilizatori. Puţine combinaţii ale acestor solvenţi permit prepararea directă a particulelor cu dimensiuni de ordinul micronului; se pare că repartiţia dimensiunelor depinde de sistemul monomer—solvent—iniţiator. Studiul acestor factori sugerează că se pot prepara, într-o singură etapă, particule monodispersate de 12 μm. Se raportează rezultatele obţinute cu mai multe sisteme.

LOK, K.P. şi OBER, C.K., Can. J.-Chem., **63**,, nr. 1, ian. 1985, p. 209—216.

T.S.

Comportarea chimică a substanţelor humice la *p*H mare. S-a studiat fenomenul de consumare a alcaliilor de către substanţele humice naturale şi sintetice chiar şi după completa neutralizare a grupărilor funcţionale acide. S-a constatat că acest consum în exces după punctul final este maxim în cazul subtanţelor humice naturale. Prezenţa inonilor metalici Fe^{2+} şi Al^{2+} legaţi organic în acid humic sintetic poate determina semnificativ consumul de alcalii. Excesu de alcalii necesar pentru a stabiliza *p*H la 8,0 în cazul acidului humic sintetic preparat din glucoză este datorat conversiei zaharurilor la enoli şi la formele lor izomerice.

ADHIKARI, M. şi SEN, P., J. Indian Chem. Soc., **61**, nr. 7, iul. 1984, p. 598—599.

T.S.

(Urmare din nr. 9/1985)

Indicatori tehnico-economici '80

74 o. **Procedeul de desulfurare a gazelor Sepasolv – BASF** *

Acest procedeu permite separarea gazelor acide ca bioxidul de carbon, hidrogenul sulfurat, sulfura de carbon şi mercaptanii din gazele naturale sau din gazele de sinteză obţinute prin procedee de reformare cu vapori de apă, sau prin oxidarea parţială a hidrocarburilor grele, sau prin procedee de gazeificare a cărbunilor.

Procedeul poate fi utilizat pentru separarea împreună a bioxidului de carbon şi a hidrogenului sulfurat sau pentru separarea selectivă a hidrogenului sulfurat dintr-un amestec de gaze conţinînd bioxid de carbon, metan, hidrogen şi oxid de carbon.

În acest procedeu, separarea gazelor acide dintr-un amestec de gaze se face cu ajutorul unui solvent denumit Sepasolv MPE, care vine în contact cu gazele în contracurent într-o coloană de absorbţie, gazele brute fiind introduse pe la baza acesteia, iar cele purificate părăsind coloana pe la partea superioară a coloanei.

Solventul saturat cu gaze acide şi cu alte gaze absorbite este depresurizat într-o coloană alăturată în care sînt separate celelalte gaze coabsorbite şi retrimise la coloana de absorbţie, în timp ce solventul saturat cu gaze acide este trimis la o coloană de stripare, unde curge în contracurent cu un circuit de abur.

Dacă se urmăreşte numai eliminarea bioxidului de carbon din amestecul de gaze, ca în cazul purificării gazului de sinteză provenit de la reformarea cu vapori, solventul saturat cu bioxid de carbon în absorber este stripat cu ajutorul unui curent de aer.

Pentru eliminarea bioxidului de carbon din gazul de sinteză obţinut prin reformarea cu vapori a hidrocarburilor, consumurile energetice pe kmol de bioxid de carbon separat sînt următoarele:

– energie electrică, kWh	1,92
– energie termică, MJ	0,36

Procedeul descris este aplicat industrial în 4 instalaţii, din care 3 instalaţii sînt destinate elimnării selective a hidrogenului sulfurat din gaze naturale conţinînd şi bioxid de carbon şi o instalaţie este de separare a bioxidului de carbon şi a hidrogenului sulfurat din gazele naturale.

* Pentru celelalte procedee vezi Rev. Chim. (Bucureşti), 35, nr. 2, 3 şi 4, 1984.

75 f. **Procedeul Linde de separare a azotului, a heliului şi a hidrocarburilor din gaze naturale** *

Acest procedeu permite separarea din gazele naturale a heliului, azotului şi a hidrocarburilor. Gradul de recuperare a componenţilor este de 95% pentru etan, 99,5% pentru propan, 96% pentru heliu şi 100% pentru metan.

Pentru a realiza această separare, gazele naturale sînt comprimate la presiunea de 50 at şi răcite la temperatura de 230 K cu ajutorul unui circuit de răcire cu propan. Hidrocarburile condensate sînt separate şi apoi trimise la o coloană de demetanizare, care funcţionează la o presiune de 9 at. Gazele separate după condensarea hidrocarburilor sînt trimise într-o coloană pentru concentrarea azotului care funcţionează la presiunea de 31 at. Fracţiunea ce se separă pe la baza acestei coloane este pompată la presiunea de 40 at şi trimisă apoi într-un expandor. Lichidul ce se colectează din expandor este trimis la coloana de demetanizare pentru recuperarea suplimentară de hidrocarburi.

Faza de vapori ce rezultă din expandor este expandată, în continuare, cu ajutorul unui turboexpandor, iar fracţiunea lichidă formată din această operaţie este folosită ca reflux la coloana de demetanizare. Fracţiunea ce se colectează la baza coloanei de demetanizare este livrată sub forma de gaze naturale lichefiate la presiunea de 9 at.

Gazele ce se evacuează pe la partea superioară a coloanei de demetanizare conţinînd 96,52 moli % se livrează la presiunea de 8 at, ca gaz metan.

Fracţiunea de gaze ce se separă pe la partea superioară a coloanei pentru concentrarea azotului, conţinînd, în principal, azot şi heliu este trimisă la o coloană de înaltă presiune (27at), de unde fracţiunea ce se separă pe la partea superioară a acesteia este trimisă la o coloană de separare a heliului.

Fracţiunea ce se colectează pe la baza coloanei de înaltă presiune este trimisă într-o coloană de joasă presiune (2 at) din care se separă pe la partea superioară azotul şi pe la bază o fracţiune lichidă conţinînd azot şi metan, care este pompată la o presiune de 9 at într-un expandor, gazele rezultate fiind comercializate ca gaze combustibile, de 8 at.

Compoziţia gazelor naturale brute şi a fracţiunilor separate, exprimate în moli %, temperaturile acestora, precum şi puterea calorică a gazelor combustibile sînt prezentate în tabelul 1.

Tabelul 1

	Gaze naturale brute	Gaze naturale lichefiate	Metan	Gaze combustibile	Heliu	Azot
Heliu	0,50	—	0,01	—	56,94	0,17
Azot	10,20	—	2,99	23,48	42,99	99,55
Metan	73,02	0,70	96,52	76,51	0,07	0,28
Etan	6,94	41,21	0,47	0,01	—	—
Propan	5,16	32,07	0,01	—	—	—
C_{4+}	4,18	26,02	—	—	—	—
Debit, kmol/h	2988	480,1	2019	299,1	25,4	164
Presiune de lucru, at	44	9	8	8	27	1
Temperatura, K	311	262	306	306	306	306
Putere calorică, MJ/kmol	989,7	2154,5	852,7	670,2	—	—
Putere instalată, kW	1900					

Acest nou procedeu de înnobilare a gazelor naturale a fost aplicat într-o instalație industrială în 1983.

* Pentru celelalte procedee vezi Rev. Chim. (București), 35, nr. 4 și 5, 1984.

75 g. Procedeul de recuperare a bioxidului de carbon FT-I Dow Chemical *

Acest procedeu permite o recuperare foarte selectivă a bioxidului de carbon din gazele de ardere sau din alte gaze reziduale, pentru obținerea unui bioxid de carbon pur, ce poate fi utilizat în industria băuturilor carbogazoase și la recuperarea intensivă a țițeiului prin injectarea de bioxid de carbon în zăcămînt. Bioxidul de carbon recuperat prin acest procedeu rezultă cu o puritate de minimum 99,9 raportat la gaze uscate și poate fi livrat pentru industria alimentară după o spălare prealabilă cu o soluție de permanganat de potasiu și trecere peste cărbune activ.

Purificarea bioxidului de carbon constă din trecerea gazelor brute printr-un absorber unde vin în contact cu solventul FT-1. Acest solvent are o mare capacitate de absorbție (circa 500 l bioxid de carbon/l solvent) și preia din gazele brute peste 95% din bioxidul de carbon existent. Solventul saturat cu bioxid de carbon este introdus într-un scruber, în care are loc separarea bioxidului de carbon de solvent, acesta din urmă fiind reintrodus în circuit.

Consumul de solvent este de sub 1,8 kg/t de bioxid de carbon.

În funcție de capacitatea de producție a instalației, principalii indicatori tehnico-economici folosind gaze de ardere cu un conținut de 10% vol. bioxid de carbon, sînt următorii:

— Capacitatea de producție, bioxid de carbon t/zi	100	1 000	4 000
— Costul instalației, prețuri S.U.A. 1983, mil. $	2,9	18,1	72,2
— Costul tonei de bioxid de carbon, $	27	24	24

Procedeul descris a fost aplicat industrial în instalații cu capacitatea pînă la 1 000 t/zi bioxid de carbon.

* Pentru celelalte procedee vezi Rev. Chim. (București), 35, nr. 4 și 5, 1984.

76 r. Procedeul Exxon de degazare catalitică a sulfului *

Acest procedeu permite eliminarea hidrogenului sulfurat din sulful lichid rezultat prin procedeul Claus, pentru a reduce conținutul în hidrogen sulfurat sub 10 p.p.m.

Sulful lichid recuperat cu ajutorul procedeului Claus conține, în general, peste 100 p.p.m. hidrogen sulfurat, care se degaja în timpul depozitării și manipulării, creînd noxe foarte periculoase în atmosfera de lucru, precum și pericol de explozie.

Degazarea sulfului de hidrogen sulfurat este o problemă dificilă, întrucît hidrogenul sulfurat se află dizolvat sub formă de polisulfuri.

Procedeul Exxon folosește un catalizator care, introdus în masa topită de sulf, facilitează descompunerea polisulfurilor ușurînd degajarea hidrogenului sulfurat. Gradul de degazare depinde de forma cuvei în care are loc degazarea și de durata de menținere a topiturii de sulf cu catalizatorul închis. După degazare, culoarea și conținutul în cenușă al sulfului nu se modifică.

Costul degazării se afirmă a fi redus, întrucît costul catalizatorului este de circa 0,03 $/t sulf degazat.

Procedeul descris este aplicat industrial în zece instalații

* Pentru alte procedee vezi Rev. Chim. (București), 35, nr. 5—7, 1984.

76 s. Procedeul Lo-Cat de oxidare a hidrogenului sulfurat* .

Acest procedeu constă din eliminarea hidrogenului sulfurat din gazele de sondă sau din alte gaze combustibile, pentru a evita corodarea conductelor de transport a acestora la consumatori, precum și noxe de bioxid de sulf prin combustia gazelor.

Procedeul se aplică gazelor avînd presiuni de 1—100 at. Gazele brute supuse prelucrării sînt trecute printr-un scruber cu o soluție Lo-Cat care este absorbit și pus în contact cu oxizi de fier, care convertesc hidrogenul sulfurat în sulf elementar. Soluția folosită este neutră sau slab alcalină, situație în care oxizii de fier sînt total insolubili în apă. În absorber, oxizii de fier sînt reduși la o valență inferioară. Pentru regenerarea acestora, soluția este regenerată în contact cu aerul într-un reactor de oxidare la presiunea atmosferică, sau la o presiune mai ridicată.

Virtual, orice amestec de gaze conținînd hidrogen sulfurat și bioxid de carbon la temperaturi între 5 și 60°C și la presiuni de pînă la 100 at, poate fi purificat prin acest procedeu, în care sulful elementar format se separă din suspensie pe la baza reactorului de oxidare sub forma unui șlam conținînd 15—20% sulf. El poate fi utilizat ca atare în agricultură (în cazul unor instalații mici) sau trimis într-un separator topitor din care soluția Lo-Cat se recuperează și se reintroduce în circuit, iar sulful topit se valorifică prin metodele convenționale.

Gradul de recuperare a sulfului prin acest procedeu variază între 96—100%. Autorii procedeului (compania ARI Technologics) afirmă că procedeul este mai eficient decît cele convenționale de extracție cu amine și tratament Claus al gazelor reziduale, în mod deosebit cînd gazele brute conțin cantități mari de bioxid de carbon și hidrogen sulfurat.

* Pentru alte procedee vezi Rev. Chim. (București), 35, nr. 5—7, 1984.

M.L.

(Continuare în nr. 11/1985).

INSTITUTUL CENTRAL DE CHIMIE
REVISTA DE CHIMIE

Redacția: Calea Plevnei 139, Sector VI, 77131 București, CP 12-202, telefon 49.22.60, telex 10944 ichim
Administrația: I.A.D.T.I.C.—București, str. Bosianu 27—29, sectorul IV; telefon 49 26 20 int. 140 sau 191 sau 49 65 80 int. 148; cont virament 30.14.6.03.01 B.N. R.S.R., filiala sectorului IV. Abonamente și comenzi de publicitate se primesc pe adresa administrației. Cititorii din străinătate se pot abona prin Rompresfilatelia, sectorul export—import presă, P.O. Box 12—201, telex 10376—prsfir, București, Calea Griviței nr. 64—66, România.

Tiparul executat la Întreprinderea Poligrafică „Arta Grafică", Calea Șerban Vodă nr. 133—135, București

Index 44304

romanian chemical fertilizers

THE INDUSTRIAL CENTRAL
FOR CHEMICAL FERTILIZERS
CRAIOVA—ROMANIA

Telephone: 1 33 27 Telex: 41239, 41230

PRODUCES AND DELIVERS:

- Granulated chemical fertilizers
  — nitrogenous
  — phosphatic
  — complex
- Liquid chemical fertilizers
- Compressed and liquefied gases (NH_3, CO_2, N_2, O_2, Ar)
- Catalyzers for the ammonia industry, the sulphuric acid industry and petrochemistry
- Acids, bases and inorganic salts
- Pesticides
- Explosives and auxiliaries
- Synthetic resins and polymers
- Organic products
- Solvents
- Photosensitive materials

EXPORTERS:

DANUBIANA
Enterprise for Foreign Trade
Bucharest — Romania
202 A, Splaiul Independenței
Telephone: 49 50 60, 49 50 10
Telex: 11489, 10074 DANAZ-R
P.O.B.: 3915
Cables: DANAZ-R

CHIMIMPORTEXPORT
Foreign Trade Company
Bucharest-Romania
10, Republicii Blvd.
Telephone: 15 60 51
Telex: 011184, 011697
P.O.B.: 1—74
Cables: CHIMIMPORTEXPORT-Bucharest

CENTRALA INDUSTRIALĂ DE PRODUSE ANORGANICE RÎMNICU VÎLCEA

COMBINATUL CHIMIC RÎMNICU VÎLCEA

Str. Uzinei, nr. 1 • Telefon : 16101—16106 • Telex : 048271 • Rimnicu Vilcea

PRODUCE ŞI LIVREAZĂ

POLICLORURĂ DE VINIL-URMĂTOARELE SORTIMENTE: VALOARE K 58 — 70.

OLTVIL
OLTVIL pentru uz alimentar
OLTVIL biomedical
OLTVIL SE pentru uz electrotehnic
Copolimer clorură de vinil-acetat de vinil

SOLVENŢI CLORURAŢI

tetraclorură de carbon
percloretilenă
metilcloroform
clorură de etil
etilenclorhidrină

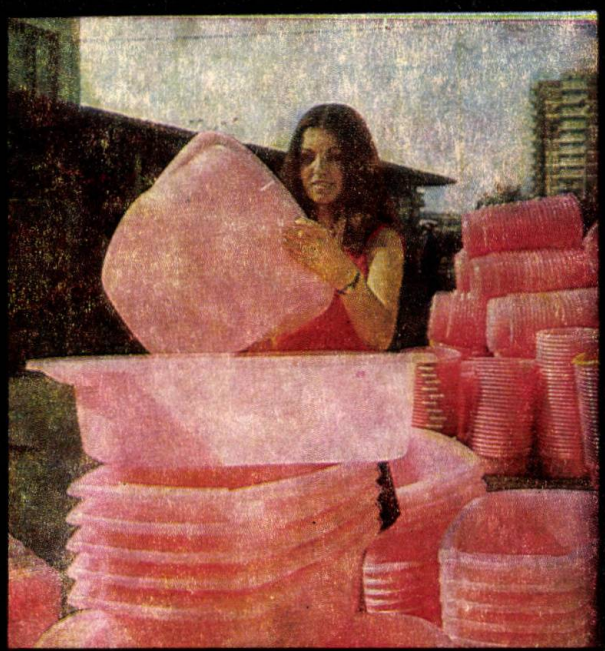
PRODUSE ANORGANICE

Sodă caustică solidă
Sodă caustică soluţie
Clor lichid
Acid clorhidric de sinteză
Acid clorhidric organic
Hipoclorit de sodiu

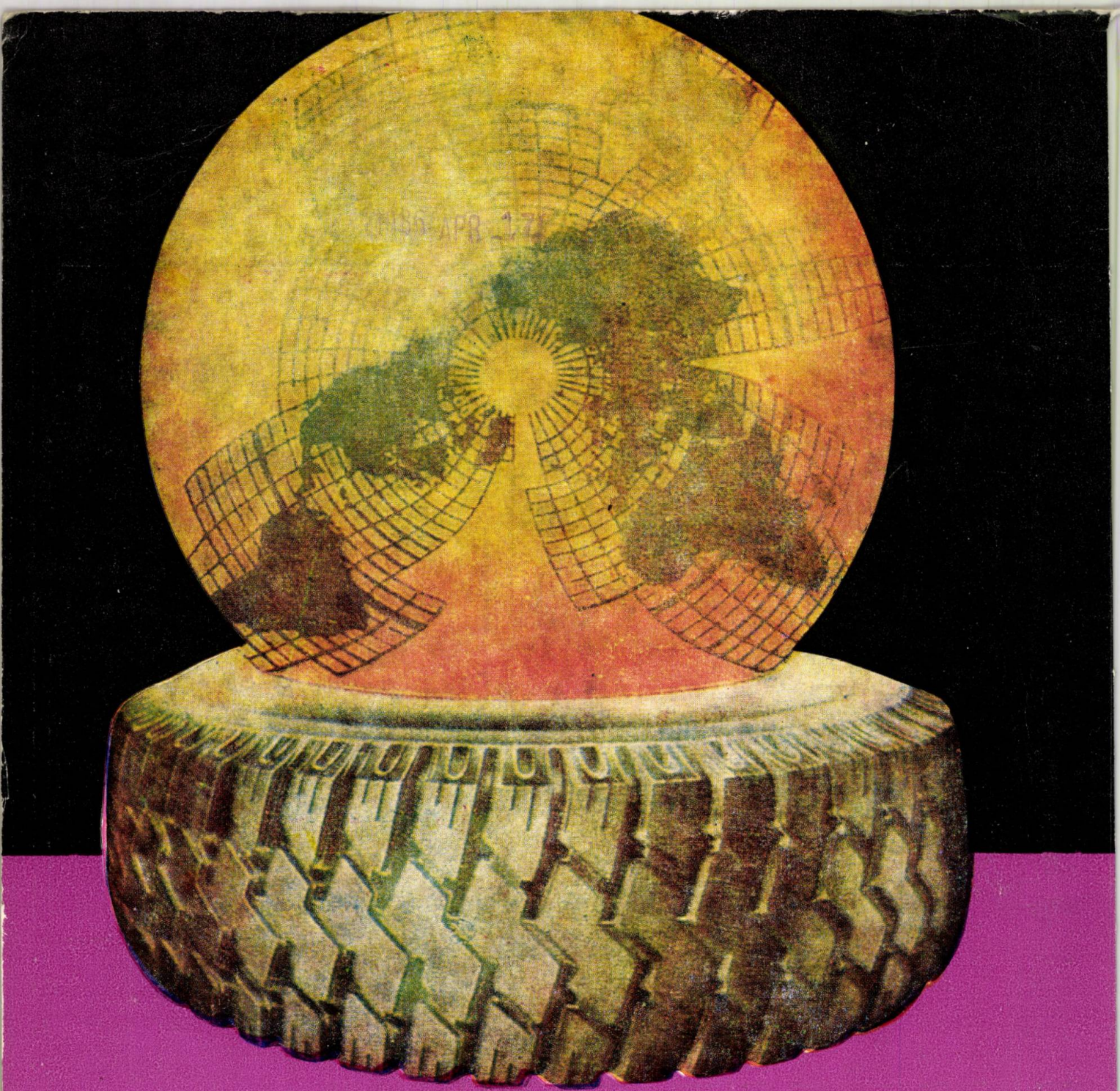
romanian processed plastics

INDUSTRIAL CENTRAL FOR RUBBER AND PLASTICS PROCESSING PRODUCES AND DELIVERS A GREAT VARIETY OF:

- *HIGH AND LOW DENSITY POLYETHYLENE PROCESSED ITEMS*
- *POLYVINYL CHLORIDE PROCESSED ITEMS*
- *POLYSTYRENE PROCESSED ITEMS*
- *POLYPROPYLENE PROCESSED ITEMS*



Exporter: CHIMIMPORTEXPORT • Foreign Trade Company • Bucharest — Romania • 10, Republicii Blvd. • P.O.B.: 1—74 • Telephone: 15.60.51 • Telex.: 011184, 011697 • Cables: Chimimportexport — Bucharest



INDUSTRIAL CENTRAL FOR RUBBER AND PLASTICS PROCESSING
PRODUCES AND DELIVERS UNDER THE TRADE-MARKS

Danubiana

VICTORIA

- radial passenger car tyres in textile-textile and textile-metal construction
- diagonal truck tyres
- radial truck tyres in textile-metal and all steel construction
- radial and diagonal tractor tyres
- industrial tyres

Exporter: DANUBIANA ● Enterprise for Foreign Trade ● Bucharest — ROMANIA ● 202 A. Splaiul Independenţei ● Telephone: 49.50.60, 49.50.10; Telex: 11489, 10074; Danaz-R ● P.O.B. 3915 ● Cables: Danaz-R

E 1446

revista de chimie

Vopdnet

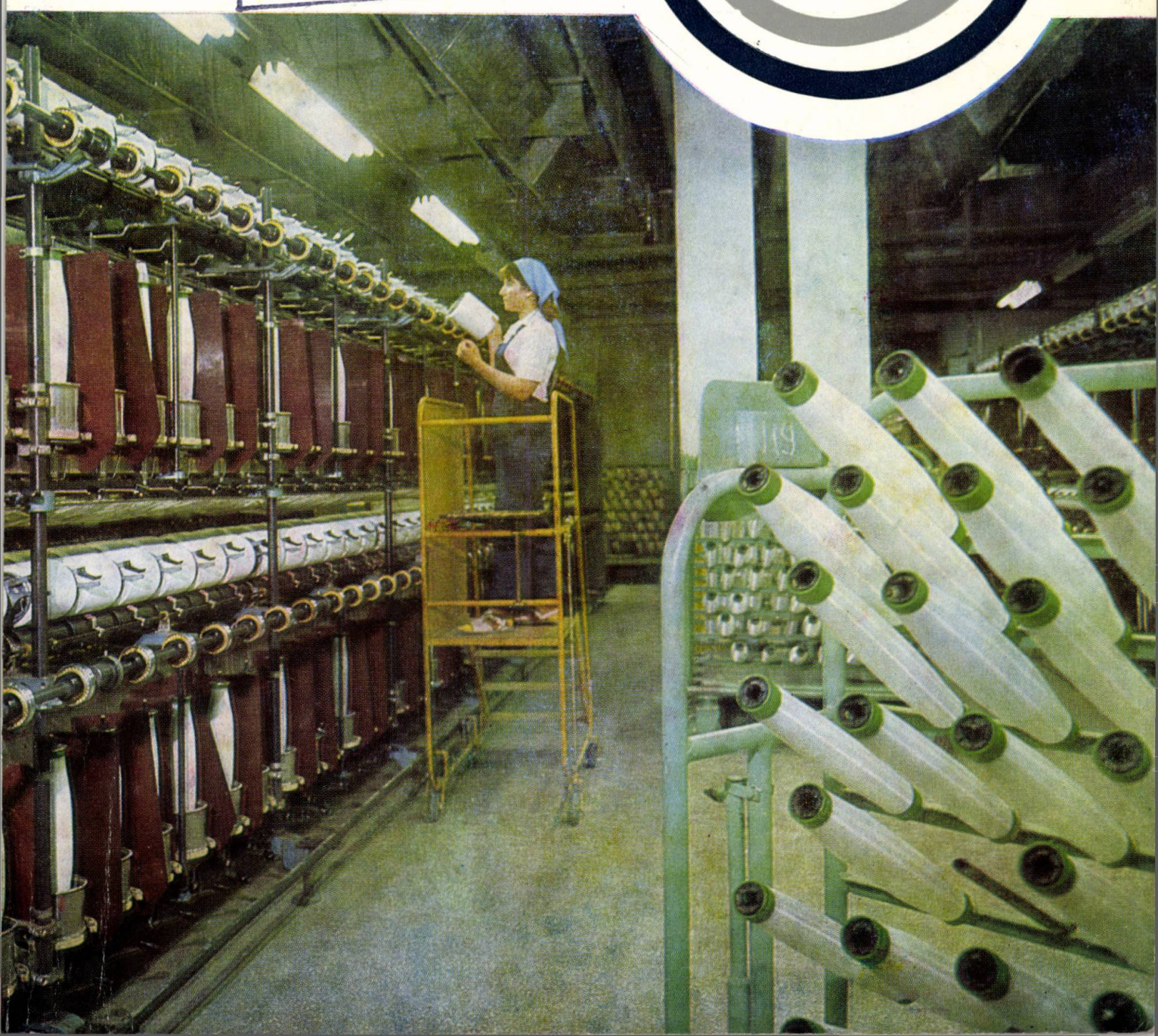
INSTITUTUL CENTRAL DE CHIMIE
București
România

noiembrie 1985
vol. 36 pag. 981—1076
Chem. Abs.:
RCBUAU 36 (11) 981—1076 (1985)

REFERATIVA

11

1985 JAN 24



THE PETROCHEMICA WORKS BORZESTI

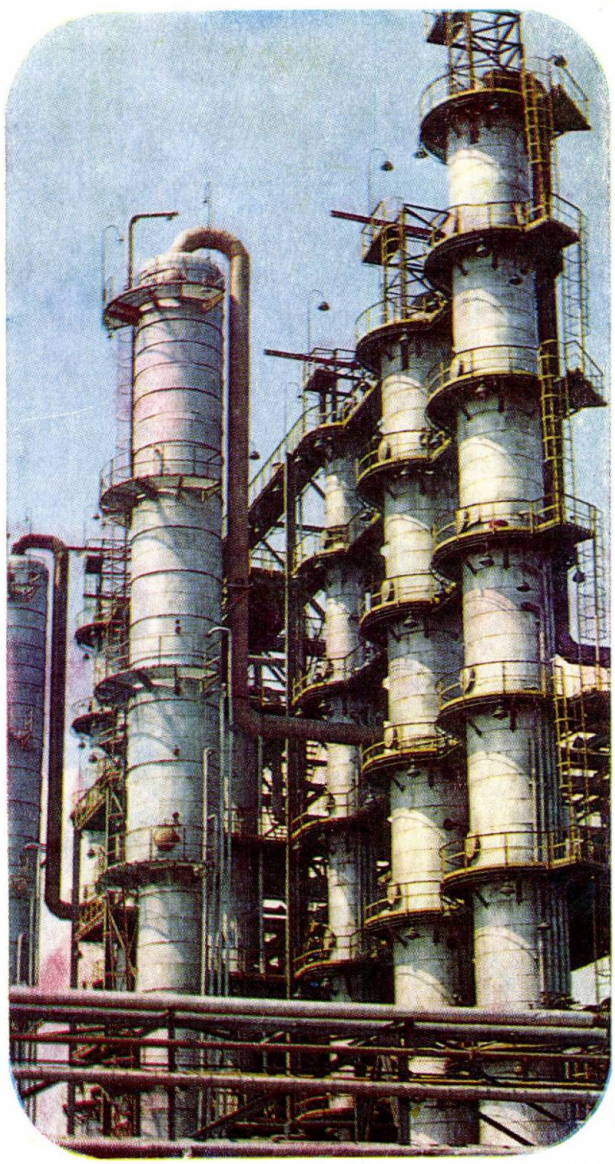
is one of the most powerful industrial units of the Romanian petrochemical industry Due to the great variety of its products, to their high quality and to the promptitude with wich we satisfy the most exigent requests of our foreign partners, the PETROCHEMICAL WORKS BORZEŞTI became well-known all over the world, being a traditional partner to many foreign firms.

The PETROCHEMICAL WORKS BORZEŞTI, owner for the trade

marks B and CAROM

delivers for export:

- Synthetic rubber of the SBR type — CAROM® 1500—1502—1712—1507
- Isoprene rubber CAROM® 2200—2230
- General purpose polystyrene and impact resistant polystyrene, in a rich colour range
- Phenol
- Acetone
- Bisphenol
- Polyvinyl chloride — suspension ROSEVIL® kw 67 D — Kw 70 D kw 67 SD — Kw 70 SD
- Polyvinyl chloride — emulsion — for general purpose kw 67 — Kw 70
- Polyvinyl chloride — emulsion — plastisol type
- Perchlorovinyl
- Sodium hydroxyde-liquid-of D and E type
- Sodium hydroxyde-solid
- Liquid chlorine
- Aluminium chloride
- Calcium hypochlorite
- Calcium chloride
- Trichloroethylene
- Monochloroacetic acid
- Phitopharmaceutical products to be used in agriculture: Detoxan 70%, Hexacloran 12—14%, Dazomet, Tiuram, dimethylamine salt of the 2—4 D acid
- Alkylamines, in both anhydrous and solution form, having va various concentrations; Monomethylamine, Dimethylamine, Trimethylamine, Monoisopropylamine, Monoethylamine, Diethylamine, Triethylamine and other products.



You may address your requests either directly to:
PETROCHEMICAL WORKS BORZEŞTI
Gheorghe Gheorghiu-Dej town
1, Cauciucului St
Bacău County — ROMANIA
Phone: 21380
Telex: 021518 cpch — R

or to its export representatives:
DANUBIANA
Foreign Trade Company
10 Republicii Blvd.
Phone: 130440—142269
Telex: 11697 e chim R

revista de chimie

INSTITUTUL CENTRAL DE CHIMIE
Bucureşti
România

noiembrie 1985
vol. 36, pag. 981—1076
Chem. Abs.:
RCBUAU 36 (11) 981—1076 (1985)

11

COLEGIUL DE REDACŢIE

MARIA IONESCU (preşedinte); GAVRIL MUSCA (vicepreşedinte); SEVER ŞERBAN (vicepreşedinte).
FLORIN BADEA; LEONARD BADEA; GHEORGHE BUJGOI; MIHAI ELIAN; EMIL GEORGESCU; MIHAI GEORGESCU; DUMITRU GOIDEA; IONEL HAIDUC; VALERIU JINESCU; DIAMANTA LAUDONIU; CONSTANTIN LUCA; ADRIAN MĂGUREANU; BUJOR OLTEANU; NICOLAE POPOVICI; IULIU RUŢĂ; CONSTANTIN SÂRBU; TEODOR ŞUTEU; RODICA VÎLCU; PAUL ZUGRĂVESCU
NELIA MIHĂILĂ (redactor şef); VICTORIA ANTONIU (secretar principal de redacţie); CAMELIA STANCIU (redactor)

N. BĂRBULESCU, O. CUZA, E. BĂRBULESCU, S. MOGA-GHEORGHE, D. ZĂVOIANU şi A. HUPPERT
Sinteza, structura şi reacţii ale 2-(1-metilpropiliden)-ciclohexilaminei 985

C. CIUGUREANU, V. ŞUNEL şi C. BUDEANU
Derivaţi de 1,2,4-triazol cu rest de acid asparagic şi asparagină 990

S. L. MATEI şi P. COLŢEA
Acilarea selectivă a 2-benzimidazolilacetonitrilului cu cloruri acide 995

D. RADU
O posibilitate de predicţie a unor structuri de polimeri anorganici interesînd starea vitroasă. II. Tipuri stereochimice de polimeri anorganici 999

I. GALASIU şi R. GALASIU
Randamentul de curent şi randamentul de energie la fabricarea aluminiului 1004

A. SZÉP, C. CALISTRU, L. IFRIM şi G. MIHĂILĂ
Studiul procesului de descompunere a carbonatului de calciu cu clorură de amoniu. I. „Sublimarea" clorurii de amoniu 1014

O. FLOAREA şi T. DOBRE
Modelarea curgerii în straturi din umpluturi mobile. II. Amestecarea axială în stratul mobil parţial înecat 1021

M. CIOPEC, O. PÎNTEA, V. BRÎNZOI, M. MORARU şi K. AHMED
Corelarea parametrilor chimico-analitici şi fizico-mecanici în efectuarea testelor de coroziune. II 1029

N. PERESCU, A. IONESCU, D. BUJOREANU şi V. BĂLAN
Separarea toriului şi uraniului printr-un proces continuu de extracţie cu solvenţi 1039

M. MUNTEANU, R. IATAN şi G. ENE
Dinamica maşinilor vibratoare de tip pendul sferic inversat, cu mişcare de balans 1043

SCURTE COMUNICĂRI

N. DULĂMIŢĂ
Studiul proprietăţilor fizico-chimice ale aluminelor promotate cu dioxizi metalici. XI. Natura şi mobilitatea protonilor superficiali 1050

Brevete 994, 998, 1056 • Cronică 984 1003 • Din ţările socialiste 1065 • Documentare 1066 • Noutăţi pe meridiane 1057 • Recenzii 989, 1013, 1028, 1038, 1051

COPERTA: Combinatul de Fire Sintetice—Vaslui. Aspect interior

CONTENTS

N. BĂRBULESCU, O. CUZA, E. BĂRBULESCU, S. MOGA-GHEORGHE, D. ZĂVOIANU, A. HUPPERT

Synthesis, Structure and Reactions of 2-(1-methyl-propilidene)-cyclohexylamine 985

C. CIUGUREANU, V. ŞUNEL, C. BUDEANU

New 1,2,4-triazol Derivatives with Asparagic Acid and Asparagine Rests 990

S. L. MATEI, P. COLŢEA

Selective Acilation of 2-Benzimidazol — acetonitrile with Acid Chlorides 995

D. RADU

A Possibility of Predicting Some Inorganic Polymers Structures Regarding the Vitreous State. II. Stereochemical Types of Inorganic Polymers 999

I. GALASIU, R. GALASIU

Power Yield and Energy Yield at Aluminium Manufacturing 1004

A. SZÉP, C. CALISTRU, L. IFRIM, G. MIHĂILĂ

Study of the Process of Calcium Carbonate Decomposition with Ammonium Chloride. I. "Sublimation" of Ammonium Chloride 1014

O. FLOAREA, T. DOBRE

Modelling of Flow in Mobile Fillings Beds. II. Axial Mixing in the Partially Flooded Mobile Bed 1021

M. CIOPEC, O. PÎNTEA, V. BRÎNZOI, M. MORARU, K. AHMED

Correlation of Chimico-analytical and Physico-mechanical Parameters in Corrosion Tests. II 1029

N. PERESCU, A. IONESCU, D. BUJOREANU, V. BĂLAN

Separation of Th and U by a Continuous Process with Solvents Extraction 1039

M. MUNTEANU, R. IATAN, G. ENE

Dynamics of Vibration Machines of Inversed Spherical Pendulum Type, with Balance Movement 1043

BRIEF REPORTS

N. DULĂMIŢĂ

Study of the Chemico-physical Properties of Alumines Promoted with Metallic Dioxides. XI. Nature and Mobility of Superficial Protons 1050

The persons interested in getting in touch with the authors are invited to address to:
Revista de Chimie, R—77131, Bucureşti, Calea Plevnei nr. 139, C.P. 12—202, România
COVER: Synthetic Fibres Plant — Vaslui. Inside View

СОДЕРЖАНИЕ

Н. БЭРБУЛЕСКУ, О. КУЗА, Е. БЭРБУЛЕСКУ, С. МОГА-ГЕОРГЕ, Д. ЗЭВОЯНУ, А. ХУППЕРТ

Синтез, строение и реакции 2-(1-метил-пропилиден)-циклогексиламина 985

К. ЧУГУРЯНУ, В. ШУНЕЛ, К. БУДЯНУ

Новые производные 1,2,4-триазола с остатком аспарагиновой кислоты и аспарагина 990

С. Л. МАТЕЙ, П. КОЛЦЯ

Селективное ацилирование 2-(бензимидазолил)-ацетонитрила хлорангидридами кислот 995

Д. РАДУ

Возможность предсказания некоторых структур неорганических полимеров в стекловидном состоянии. II. Стереохимические виды неорганических полимеров 999

И. ГАЛАСИУ, Р. ГАЛАСИУ

Выход по току и выход по энергии при производстве алюминия 1004

А. СЕП, К. КАЛИСТРУ, Л. ИФРИМ, Г. МИХЭИЛЭ

Исследование процесса разложения карбоната кальция хлористым аммонием. I. „Возгонка" хлористого аммония 1014

О. ФЛОАРЯ, Т. ДОБРЕ

Моделирование течения в слоях подвижных насадок II. Осевое перемешивание в частично залитом подвижном слое 1021

М. ЧОПЕК, О. ПЫНТЯ, В. БРЫНЗОЙ, М. МОРАРУ, К. АХМЕД

Корреляция химико-аналитических и физико-механических параметров при выполнении тестов по коррозии. II 1029

Н. ПЕРЕСКУ, А. ИОНЕСКУ, Д. БУЖОРЯНУ, В. БЭЛАН

Разделение тория и урана при помощи непрерывного процесса экстракции растворителями 1039

М. МУНТЯНУ, Р. ИАТАН, Г. ЕНЕ

Динамика вибрационных машин типа шарого обратного маятника с балансированным движением 1043

КРАТКИЕ СООБЩЕНИЯ

Н. ДУЛЭМИЦЭ

Изучение физико-химических свойств глинозёмов, промотированных двуокисями металлов. XI. Природа и подвижность поверхностных протонов 1050

Желающие вступить в переписку с авторами могут обратиться по следующему адресу:
Revista de Chimie, R—77131, Bucureşti, Calea Plevnei, nr. 139, C.P. 12—202, România
Обложка: Комбинат систематических нитей Васлуи. Внутхеммий вид

INHALT

N. BĂRBULESCU, O. CUZA, E. BĂRBULESCU, S. MOGA-GHEORGHE, D. ZĂVOIANU, A. HUPPERT

Synthese, Struktur und Reaktion des 2-(1-Methylpropyliden)-zyklohexylamins 985

C. CIUGUREANU, V. ŞUNEL, C. BUDEANU

Neue Derivate des 1,2,4-Triazols mit einem Rest von Asparaginsäure und Asparagin 990

S. L. MATEI, P. COLŢEA

Selektive Acylierung des 2-(Benzimidazolyl)-acetonitrils mit saueren Chloriden 995

D. RADU

Eine Vorsagemöglichkeit einiger Strukturtypen von anorganischen Polymeren betreffend den Glaszustand. II. Stereochemische Typen von anorganischen Polymeren 999

I. GALASIU, R. GALASIU

Strom- und Energieausbeute bei der Herstellung des Aluminiums 1004

A. SZÉP, C. CALISTRU, L. IFRIM, G. MIHĂILĂ

Untersuchung des Abbauprozesses des Calciumcarbonats mit dem Ammoniumchlorid. I. „Sublimierung" des Ammoniumchlorids 1014

O. FLOAREA, T. DOBRE

Modellierung der Schichtströmung in den beweglichen Füllstoffen. II. Das axiale Rühren in der beweglichen, teilweise getauchten Schicht 1021

M. CIOPEC, O. PÎNTEA, V. BRÎNZOI, M. MORARU, K. AHMED

Korrelieren der chemisch-analytischen und der physikalisch-mechanischen Parameter bei der Durchführung des Korrosionstests. II 1029

N. PERESCU, A. IONESCU, D. BUJOREANU, V. BĂLAN

Trennung von Th und U durch einen kontinuierlichen Extraktionsprozess mit Lösungsmitteln 1039

M. MUNTEANU, R. IATAN, G. ENE

Dynamik der Vibrationsmaschinen vom sphärischen inversen Pendel-Typ mit schwankender Bewegung 1043

KURZBERICHTE

N. DULĂMIŢĂ

Untersuchung der physikalisch-chemischen Eigenschaften der mit Metalldioxyden promotierten Tonerden. XI. Art und Beweglichkeit der Oberflächenprotonen 1050

Zwecks Kontaktaufnahme mit den Verfassern, wenden Sie sich bitte an: Revista de Chimie, R—77131, Bucureşti, Calea Plevnei nr. 139, C.P. 12—202, România

TITELBILD: Kombinat für synthetische Fasern Vaslui. Innenansicht.

SOMMAIRE

N. BĂRBULESCU, O. CUZA, E. BĂRBULESCU, S. MOGA-GHEORGHE, D. ZĂVOIANU, A. HUPPERT

Synthèse, structure et réactions de la 2-(1-méthyle-propylidène)-cyclohexylamine 985

C. CIUGUREANU, V. ŞUNEL, C. BUDEANU

Dérivés du 1,2,4-triazol avec reste d'acide asparagique et asparagine 990

S. L. MATEI, P. COLŢEA

Acylation sélective du 2-benzymidazolyl-acétonitryle avec des chlorures acides 995

D. RADU

Une possibilité de prédiction de quelques structures de polymères inorganiques qui interesse l'état vitreux. II. Types stéreochimiques de polymères inorganiques 999

I. GALASIU, R. GALASIU

Rendement de courant et rendement d'énergie à la fabrication de l'aluminium 1004

A. SZÉP, C. CALISTRU, L. IFRIM, G. MIHĂILĂ

Etude du processus de décomposition du carbonate de calcium avec chlorure d'ammonium. I. „Sublimation" du chlorure d'ammonium 1014

O. FLOAREA, T. DOBRE

Modélage de l'écoulement en couches des garnissages mobiles. II. Mélange axial dans la couche mobile partiellement innondée 1021

M. CIOPEC, O. PÎNTEA, V. BRÎNZOI, M. MORARU, K. AHMED

Corrélation des paramètres chimico-analytiques et physico-mécaniques dans la réalisation des testes de corrosion. II 1029

N. PERESCU, A. IONESCU, D. BUJOREANU, V. BĂLAN

Séparation du Th et du U par un processus continuu d'éxtraction avec des solvants 1039

M. MUNTEANU, R. IATAN, G. ENE

Dynamique des machines vibratoires de type pendule sphérique inversé à mouvement de balancement 1043

BRÈVES COMMUNICATIONS

N. DULĂMIŢĂ

Etude des propriétés phisico-chimiques des alumines promotées avec des dioxides métalliques. XI. Nature et mobilité des protons superficiels 1050

Les personnes désirant se mettre en contact avec les auteurs sont invitées à s'adresser à:
Revista de Chimie, R—77131, Bucureşti, Calea Plevnei nr. 139, C.P. România

COUVERTURE: Combinat de fibres synthétiques Vaslui. Aspect intérieur

Cercetări şi aspecte aplicative în domeniul chimiei compuşilor fosforului şi fluorului. Timişoara, 1—3 octombrie 1985

În zilele de 1—3 octombrie 1985 a avut loc la Timişoara Simpozionul naţional cu tema „Cercetări şi aspecte aplicative în domeniul chimiei compuşilor fosforului şi fluorului", organizat de Centrul de Chimie, Timişoara, din cadrul Institutului Central de Chimie, în etapa în care cercetarea chimică românească este chemată să-şi aducă aportul la rezolvarea unor probleme prioritare ale economiei.

La deschiderea lucrărilor acestei manifestări ştiinţifice au fost prezenţi: ing. Elena Punga secretar cu probleme economice al Comitetului Judeţean Timiş al Partidului Comunist Român, chim. Maria Ionescu, director general al Institutului Central de Chimie, dr. ing. Ion Arjoca, preşedintele Comisiei judeţene a inginerilor şi tehnicienilor, prof. dr. ing. Dumitru Becherescu, prorector al Institutului Politehnic-Timişoara, dr. ing. Nicolae Marcu, directorul Întreprinderii „Spumotin" Timişoara, ing. Ion Doca, directorul Institutului de Cercetări pentru Îngrăşăminte Chimice-Craiova, cadre didactice din învăţământul superior, specialişti din 31 de institute de cercetare şi din întreprinderi de specialitate din ţară.

În cuvîntul de deschidere, dr. ing. Radu Vîlceanu, directorul Centrului de Chimie-Timişoara, a menţionat că: „Participarea largă, reprezentativă, la acest simpozion, atît a celor ce efectuează cercetări în domeniul compuşilor cu fosfor şi fluor, cît şi a beneficiarilor acestor cercetări, respectiv a colaboratorilor cu care finalizăm cercetările noastre, ne întăreşte convingerea că domeniul amintit este şi va rămîne în actualitate şi va prezenta interes pentru economie şi dezvoltarea ştiinţei. Sîntem, de asemenea, convinşi că toţi cei ce ne aflăm azi în această aulă reprezentăm un potenţial valoros de specialişti, care prin unirea eforturilor vom putea contribui la elaborarea de noi produse şi tehnologii româneşti competitive pe piaţa mondială, cunoscut fiind că aceste produse cu fosfor, respectiv fluor de sinteză fină, încorporează o mare cantitate de muncă înalt-calificată, apreciată mai des prin valoarea nou creată".

În continuare, ing. E. Pugna, secretar cu probleme economice al Comitetului Judeţean Timiş al Partidului Comunist Român, în cuvîntul său a făcut aprecieri referitoare la tematica lucrărilor care urmau să se prezinte în cadrul simpozionului şi a enumerat „principalele aplicaţii ale compuşilor fosforului şi fluorului, pentru a marca, plecînd de la nevoile concrete ale industriei judeţene şi ale industriei din ţara noastră, importanţa ce trebuie acordată de către cercetătorii şi specialiştii din acest domeniu în abordarea unor direcţii de investigare corelate cu nevoile concrete ale industriei şi care să asigure elemente certe de progres". De asemenea, a scos în evidenţă buna colaborare ce există în judeţ între specialiştii din unităţile de cercetare şi cei care îşi desfăşoară activitatea în industrie, fapt care a permis dezvoltarea în judeţ a unei industrii în acest domeniu.

Au mai luat cuvîntul chim. Maria Ionescu, director general al Institutului Central de Chimie, care a arătat importanţa pe care o acordă conducerea de partid şi de stat cercetării ştiinţifice în ţara noastră şi a reliefat rolul acesteia în realizarea obiectivelor care fac parte integrantă din planul general de industrializare. S-a referit, de asemenea, în cuvîntul său, la importanţa de care o prezintă cercetările în domeniul chimiei compuşilor cu fosfor şi fluor, pentru economia naţională.

Prezentarea lucrărilor simpozionului au fost precedate de patru conferinţe plenare referitoare la problemele generale ale tematicii manifestării ştiinţifice.

Tematica simpozionului a cuprins direcţii de cercetare fundamentală şi aplicativă în acest domeniu vast al chimiei compuşilor fosforului şi fluorului.

În clasa combinaţiilor complexe, într-o serie de lucrări a fost studiată comportarea ca ligand a compuşilor formaţi din derivaţii ditiofosforici. S-au cercetat, de asemenea, caracteristicile spectroscopice şi cinetica unor reacţii la care participă compuşii organofosforici, cu referire la derivaţii tiofosfinici, acid izocianofosforic, şi ai unor compuşi cu fosfor trivalent. O extindere deosebită au avut lucrările referitoare la sinteza compuşilor organofosforici, cum sînt: acidul fenilfosforic, acidul *m*-aminobenzenfosfonic, sinteze prin reacţia Todd-Atherton, o serie de produse industriale şi altele.

Au fost analizate probleme actuale şi de perspectivă în cazul unor substanţe, cum sînt compuşii fosfazenici.

O atenţie deosebită în cadrul simpozionului a fost acordată problemelor biologice sub aspecte multiple, corelate cu sinteza şi aplicaţiile compuşilor organofosforici. Astfel, s-au studiat acţiunea biologică a unor derivaţi acenaftenfosfonici, s-a analizat corelaţia dintre structura chimică şi acţiunea biologică sub aspectul efectelor antimicrobiene în cazul unor compuşi de tipul 2-arilsulfonamido-2-tiono-5,5-dimetil-1,3,2-dioxafosforinani, precum şi chimia şi aplicaţiile compuşilor 1,3,2-dioxo- şi oxazafosforinanici. În lucrările cu caracter biologic prezentate la simpozion se fac referiri la sinteze de feromoni şi o multitudine de derivaţi cu acţiune farmacologică. Sub acest ultim aspect s-au comunicat date numeroase asupra activităţii şi efectelor morfofiziologice la plante, animale, precum şi rolului derivaţilor organofosfinici în cazul unor sisteme enzimatice. S-a discutat, de asemenea, problema toxicologiei industriale şi a protecţiei muncii corelate cu produşii ce conţin fosfor şi fluor.

În problema de mare actualitate practică a ignifuganţilor, s-a ţinut o şedinţă lărgită a Comisiei de ignifuganţi a Institutului Central de Chimie. După cum s-a arătat în lucrările prezentate, aplicaţii largi ale acestora s-au semnalat în numeroase cazuri: polieteri polioli conţinînd fosfor pentru spume poliuretanice rezistente la foc, policarbonaţi cu compuşi organici pe bază de fosfor, fibre polipropilenice cu inflamabilitate redusă, ignifuganţi în poliolefine, structuri ignifugate în materiale compozite, ignifugarea de componente din structura automobilului, hîrtie decorativă stratificată etc. S-au prezentat şi lucrări referitoare la sinteza şi caracterizarea unor compuşi organofosforici din industria textilă, precum şi la unele aspecte privind utilizarea antipirenelor în obţinerea unor ignifuganţi pentru industria lemnului.

Probleme referitoare la antistatizare s-au tratat în corelaţie cu monomerii de fosfor folosiţi la obţinerea de fibre PAN şi la poliamida 6.

Datorită importanţei aplicative deosebite, s-au prezentat lucrări referitoare la sinteze de esteri ai acidului fosforic precum şi la sinteza trialchilfosfaţilor.

Acizii dialchilditiofosforici au fost studiaţi sub aspectul folosirii lor ca agenţi de extracţie.

Alte aplicaţii importante ale compuşilor cu fosfor se referă la folosirea lor ca agenţi inhibitori de coroziune şi pentru remedierea fenomenelor de încrustare. Sub formă de complecşi cu cromul (III), cobaltul (III), rodiul etc., compuşii fosfinici se utilizează drept catalizatori ai unor reacţii organice, unde, datorită proprietăţilor lor nucleofile accentuate ale fosfinelor terţiare, se formează uşor legături coordinative cu diferiţi acvo-, halogeno- şi pseudohalogeno-complecşi micşti, prin reacţii de anataţie şi substituţie.

În cadrul unor lucrări prezentate au fost descrise metode de analiză şi control în special cromatografie de gaze analiză potenţiometrică şi alte procedee aplicabile compuşilor fluoruraţi ca analiza prin cromatografie gaz-lichid determinarea fluorului total etc.

Într-o secţiune separată au fost descrise probleme speciale legate de sinteza compuşilor fluoruraţi insistîndu-se atît asupra procedeelor de fluorurare, cît şi a materiilor prime şi a intermediarilor formaţi în reacţiile de preparare.

Simpozionul a reunit specialişti care îşi desfăşoară activitatea de cercetare în domeniul compuşilor fosforului şi fluorului. În acest cadru larg s-au iniţiat şi concretizat noi posibilităţi de colaborare şi un amplu schimb de experienţă prin numeroase discuţii. În cuvîntul de închidere al simpozionului, s-a subliniat nivelul înalt la care au fost prezentate lucrările, noutatea şi contribuţiile importante pentru chimie şi aplicaţiile compuşilor cu fosfor şi fluor. S-a insistat, de asemenea, asupra aplicării în industrie a rezultatelor cercetărilor în acest domeniu.

NELIA MIHĂILĂ

NICOLAE BĂRBULESCU
OLGA CUZA
EMILIA BĂRBULESCU
SPIRIDON MOGA-GHEORGHE
DINU ZĂVOIANU
ALEXANDRU HUPPERT

Sinteza, structura și reacții ale 2-(1-metilpropiliden)-ciclohexilaminei

C.Z.: 547.592.1:541.6

Prin aminarea reductivă Leuckart a 2-(1-metilpropiliden)-ciclohexanonei s-a obținut 2-(1-metilpropiliden)-ciclohexilamina, preferențial cu gruparea amino în poziție axială, iar prin reducerea cu sodiu și etanol a 2-(1-metilpropiliden)-ciclohexanonoximei, amina izomeră cu gruparea amino în poziție ecuatorială. De la cei doi izomeri conformaționali s-au obținut două serii de clorhidrați, picrați și săruri cuaternare de trimetilamoniu. În scopul obținerii unor compuși noi cu acțiune potențial pesticidă, s-au obținut derivații N-metil- și N-fenil-ureici, precum și amidele corespunzătoare.

By the Leuckart reductive amination of 2-(1-methylpropyliden)-cyclohexanone, 2-(1-methyl-propyliden)-cyclohexyl-amine was obtained preferentially with the amino group in the axial position, and by the reduction with sodium and ethanol of 2-(1-methylpropyliden)-cyclohexanonoxime, the isomeric amine with the amine group in the equatorial position. From the two conformational isomers, were obtained two series of hydrochlorides, picrates and trimethylammonium-quaternary salts. In order to obtain new compounds with potential pesticide activity, N-methyl, N-phenyl-ureas, amine derivatives were obtained.

Путём восстановительного аминирования Лейкарт 2-(1-метил-пропилиден)-циклогексанона получен 2-(1-метил-пропилиден)-циклогексиламин, в котором амино-группировка находится предпочтительно в аксиальном положении, а при восстановлении 2-(1-метил-пропилиден)-циклогексанон-оксима натрием и этанолом получают изомерный амин с группировкой амино в экваториальном положении. Из двух упомянутых конформационных изомеров получены два ряда хлоргидратов, пикратов и четвертичных триметиламмониевых солей. С целью получения новых соединений с потенциальным пестицидным действием были получены Н-метил- и Н-фенил-производные мочевины, а также соответствующие амиды.

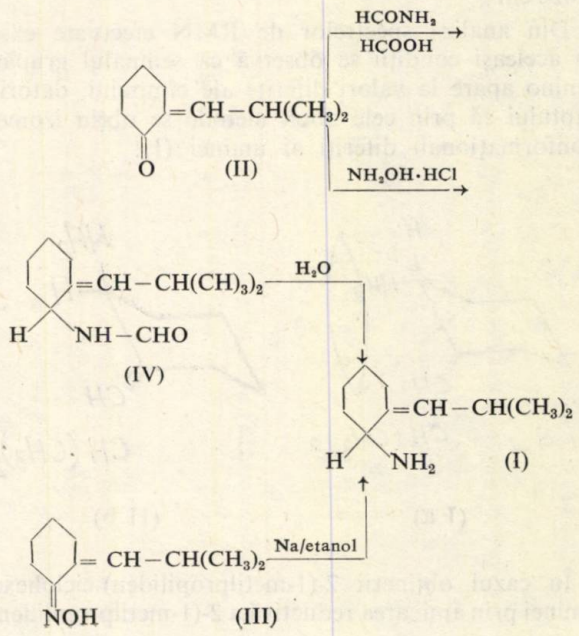
Ciclohexilamina și diferiți derivați ai ei posedă activitate insecticidă [1]. Kearns și Flint [2] au stabilit legături cu caracter general între toxicitatea derivaților ciclohexilaminei și diferiții substituenți grefați pe ciclu sau la atomul de azot.

În această lucrare s-a studiat posibilitatea obținerii 2-(1-metilpropiliden)-ciclohexilaminei (I), precum și a unor derivați ai acesteia, în scopul folosirii lor ca intermediari pentru sinteze de pesticide.

2-(1-Metilpropiliden)-ciclohexilamina s-a sintetizat prin două metode:

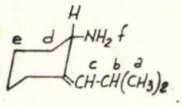
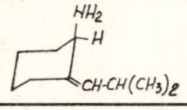
— prin aminarea reductivă a 2-(1-metilpropiliden)-ciclohexanonei (E) (II);

— prin reducerea 2-(1-metilpropiliden)-ciclohexanonoximei (III):



Prof. dr. doc. NICOLAE BĂRBULESCU, dr. chim. OLGA CUZA, dr. chim. DINU ZĂVOIANU și chim. ALEXANDRU HUPPERT — Institutul Politehnic-București. Facultatea de Tehnologie Chimică.
Dr. chim. EMILIA BĂRBULESCU, și dr. chim. SPIRIDON MOGA-GHEORGHE, ICECHIM. Institutul de Cercetări pentru Pesticide.

Tabelul 1

Compus	Formulă	Metodă de obținere	Temperatură de fierbere, °C	Indice de refracție, n_D^{20}	Deplasări chimice (δ)					Benzi caracteristice în IR, cm^{-1}	
					Ha	Hb	Hc	Hd He	Hf	ν NH_2	ν C=C
(Ia)		reducerea cetonei cu formamidă și acid formic	73–75/6	1,4740	0,9 d	1,8 m	5,1 dt	1,4–1,7 m	2,1 s	3 370 3 500	1 650 3 020
(Ib)		reducerea oximei cu sodiu și etanol	65–67/6	1,4670	0,9 d	1,8 m	5,1 m	1,4–1,7 m	1,9 s	3 370 3 300	1 650 3 020

Aminarea reductivă s-a realizat în condițiile reacției Leuckart prin încălzirea la 168–172°C cu formamidă și acid formic a 2-(1-metilpropiliden)-ciclohexanonei, obținută prin condensarea 2-metilpropanalului cu ciclohexanona [3]. Inițial, în urma reacției s-a izolat derivatul aminoformilat (IV), care prin hidroliză în prezență de etoxid de sodiu a condus la amina nesaturată (I). Hidroliza se poate realiza și în mediu acid.

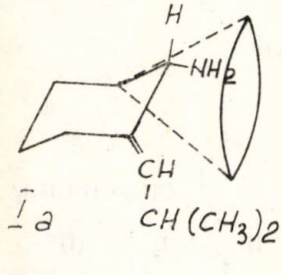
Reducerea 2-(1-metilpropiliden)-ciclohexanonoximei s-a realizat cu sodiu și etanol.

Amina nesaturată obținută prin cele două metode a fost caracterizată prin temperatură de fierbere, indice de refracție, analiză elementară, spectre în IR și de RMN (tabelul 1).

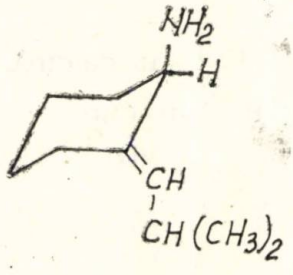
Din datele prezentate în tabel reiese că cele două amine (Ia) și (Ib) sînt identice din punctul de vedere al analizei elementare și al spectrelor în IR și diferă prin temperaturile de fierbere, indici de refracție și spectre de RMN.

În spectrul în IR se observă prezența celor două benzi caracteristice aminelor primare: banda de la 3 370 cm^{-1}, atribuită vibrației asimetrice a grupării amino, și cea de la 3 300 cm^{-1}, corespunzătoare vibrației simetrice. Prezența dublei legături C=C este pusă în evidență de benzile de la 1 650 și 3 020 cm^{-1}

Din analiza spectrelor de RMN efectuate exact în aceleași condiții se observă că semnalul grupării amino apare la valori diferite ale cîmpului, datorită faptului că prin cele două metode se obțin izomeri conformaționali diferiți ai aminei (I):



(I a)



(II b)

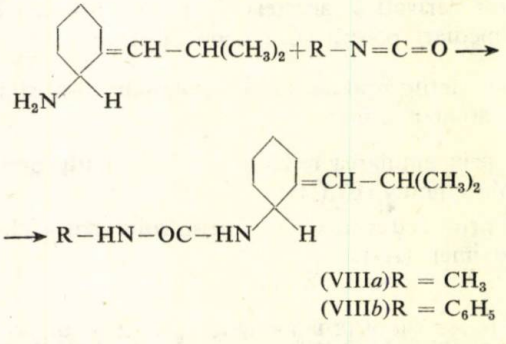
În cazul obținerii 2-(1-metilpropiliden)-ciclohexilaminei prin aminarea reductivă a 2-(1-metilpropiliden)-ciclohexanonei cu formamidă și acid formic, se obține izomerul cu gruparea amino situată în poziție ecuatorială (Ia). Semnalul protonilor grupării amino apare la $\delta = 2$, 1 p.p.m; acești protoni sînt mai dezecranați decît cei ai grupei amino din poziția axială, datorită așezării lor în zona delimitată de conul de dezecranare generat de anizotropi magnetică a legăturii C_2-C_3 și C_5-C_6 din inelul ciclohexanic, cît și eclipsării produse de legătura C=C la carbonul adiacent.

În cazul aminei (Ib), obținută prin reducerea 2-(1-metilpropiliden)-ciclohexanonoximei (III), semnalul protonilor aminici apare la $\delta = 1{,}9$ p.p.m.; se consideră că, în acest caz, gruparea amino este în poziție axială, iar influența reciprocă a acestei grupări și a legăturii etilenice este mai mică.

Trebuie menționat faptul că în spectrul de RMN nu apare semnalul datorat protonului din α, față de gruparea amino; probabil, este acoperit de ceilalți protoni ai ciclului. În cazuri similare, din literatură semnalul nu se vede bine sau nu apare [4–6].

Pentru mai buna caracterizare a celor două amine conformere, ele au fost transformate în clorhidrații (V), picrații (VI) și iodurile de trimetilamoniu (VII). Cele două serii de compuși diferă din punctul de vedere al temperaturilor de topire cu cîteva grade (tabelul 2).

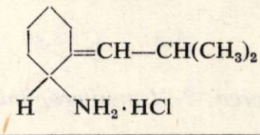
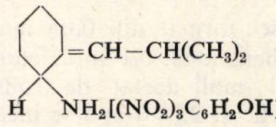
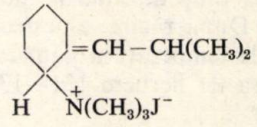
În scopul obținerii unor compuși cu acțiune potențial pesticidă 2-(1-metilpropiliden)-ciclohexilamina (Ib) s-a adiționat cu randamente foarte bune la metil și fenilizocianat:



(VIII*a*)R = CH_3
(VIII*b*)R = C_6H_5

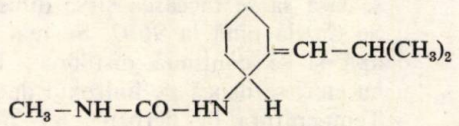
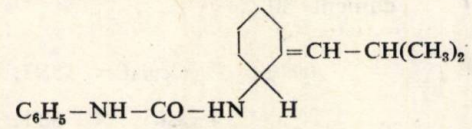
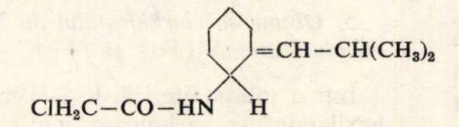
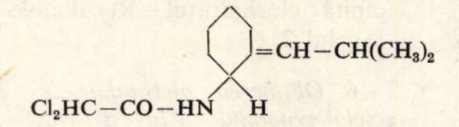
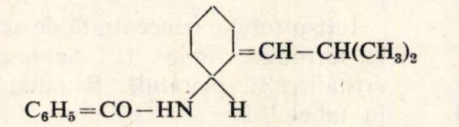
Reacția de adiție are loc în soluție eterică sau toluenică. Derivații ureici N,N'-disubstituiți (VIII)

Tabelul 2

Compus	Formulă	Temperatură de topire, °C		Randament, %	
		a	*b*	*a*	*b*
(V *a*, *b*)		150–152	153–155	85	88
(VI *a*, *b*)		163	165–167	90	90
(VII *a*, *b*)		215–216	216–217	88	90

S-au notat cu „*a*" derivații aminei (I*a*), iar cu „*b*" cei ai aminei (I*b*).

Tabelul 3

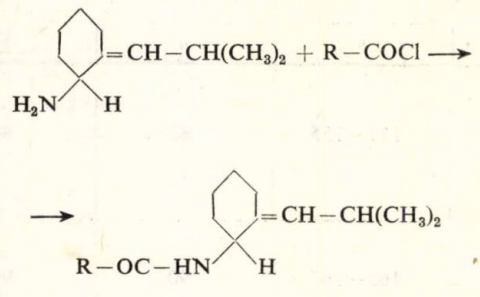
Compus	Formulă	Temperatură de topire, °C	Benzi caracteristice în IR	
			$\nu C=O$	νNH
(VIII *a*)		112–113	1 620	3 330
(VIII *b*)		158–159	1 650	3 450
(IX *a*)		62–64	1 680	3 405
(IX *b*)		135–137	1 700	3 420
(IX *c*)		132–134	1 670	3 300–3 520

obținuți au fost caracterizați prin temperaturi de topire, analiză elementară și spectre în IR Rezultatele sînt prezentate în tabelul 3.

În spectrele în IR ale compușilor (VIII) se evidențiază prezența benzilor de la 1 620 și 1 650 cm^{-1}, datorate vibrației grupării carbonil, respectiv, 3 450 și 3 330 cm^{-1}, datorate grupării NH. Spectrul în IR al compusului (VIIIa) a fost realizat în soluție de tetraclorură de carbon, iar cel al compusului (VIIIb), în pastilă de KBr.

Pentru obținerea unor amide utilizate ca intermediari pentru pesticide, s-a efectuat condensarea

2-(1-metilpropiliden)-ciclohexilaminei cu cloruri acide [7]:



(IX*a*) R = CH_2Cl

(IX*b*) R = $CHCl_2$

(IX*c*) R = C_6H_5

Reacţia s-a efectuat în prezenţa de trietilamină sau piridină, ca acceptor de acid clorhidric, în soluţie eterică anhidră. Produşii au fost caracterizaţi prin temperatură de topire, analiză elementară şi spectre în IR (tabelul 3).

Spectrul în IR pune în evidenţă gruparea NH amidică prin prezenţa benzilor din domeniul 3 300—3 520 cm^{-1} şi gruparea carbonil în domeniul 1 670—1 700 cm^{-1}, deplasată faţă de valorile normale în cazul amidelor clorurate.

Partea experimentală

1. *Obţinerea 2-(1-metilpropiliden)-ciclohexanonei (E)* [3]

La un amestec format dintr-un mol ciclohexanonă şi un mol aldehidă izobutirică se adaugă, la 0°C, 200 ml soluţie apoasă de hidroxid de potasiu, 1,5%. După terminarea adăugării, se mai agită 20 min, la 0°C, şi apoi 12 ore, la temperatura camerei. Amestecul se tratează cu acid clorhidric diluat, se separă stratul organic, se usucă şi se distilă. Temperatura de fierbere: 101—103°C/6 mm Hg. Randament: 75%. La această fracţiune se adaugă acid fosforic şi se redistilă. Temperatura de fierbere: 82—84°C/3 mmHg. Randament: 50%.

2. *Obţinerea 2-(1-metil-propiliden)-ciclohexilaminei (Ia)*

Un amestec format din 0,5 moli 2-(1-metilpropiliden)-ciclohexanonă, 3 moli formamidă şi 60 ml acid formic 80% se încălzeşte, la 168—72°C, pînă ce încetează degajarea de bioxid de carbon. În timpul încălzirii, se mai adaugă circa 10 ml de acid formic. Încălzirea durează 16—18 ore. Se lasă în repaus 12 ore. Se adaugă 200 ml apă, se separă, iar stratul organic se mai spală de cîteva ori cu apă. Se extrage cu eter, se usucă pe sulfat de sodiu anhidru şi se îndepărtează eterul. Reziduul se fierbe cu 500 ml etoxid de sodiu 2N, timp de 3 h. Alcoolul se evaporă la vid, iar reziduul se tratează cu 400 ml apă şi se extrage cu eter. Extractul uscat pe carbonat de potasiu anhidru se distilă. Temperatura de fierbere: 73—75°C/6 mmHg. Randament: 60%.

Analiza — calculat: C 78,43; H 12,41; N 9,15

— găsit: C 78,40; H 12,38; N 9,10

3. *Obţinerea 2-(1-metilpropiliden)-ciclohexanonoximei (III)*

Un amesec format din 0,05 moli 2-(1-metilpropiliden)-ciclohexanonă, 0,1 moli clorhidrat de hidroxilamină, 0,1 moli acetat de sodiu anhidru, 35 ml alcool metilic şi 25 ml apă se încălzeşte la reflux, pe baie de apă, timp de 2 h. Se îndepărtează metanolul la trompă. După răcire, amestecul se toarnă în apă, se lasă 2 h la temperatura camerei, se extrage cu eter. Temperatura de fierbere 131—134°C/6 mmHg. Randament 82%.

4. *Obţinerea 2-(1-metilpropiliden)-ciclohexilaminei (Ib)*

Un amestec format din 0,15 moli 2-(1-metilpropiliden)-ciclohexanonoximă (III) şi 80 ml etanol se încălzeşte la fierbere, pe baie de apă. Se îndepărtează baia şi se adaugă prin refrigerent, treptat, 30 g sodiu, şi, din cînd în cînd, alcool, astfel încît reacţia să fie viguroasă. După ce sodiul a reacţionat în întregime, se lasă să se răcească şi se diluează cu 100 ml apă. Se distilă pînă la 96°C. Se mai adaugă 80—100 ml apă şi se continuă distilarea. Reziduul se extrage cu eter, se usucă pe hidroxid de potasiu şi se distilă. Temperatura de fierbere: 65—67°C/6 mmHg. Randament 80%.

Analiza — calculat: C 78,43; H 12,41; N 9,15

— găsit: C 78,51; H 12,25; N 9,12

5. *Obţinerea clorhidratului de 2-(1-metilpropiliden)-ciclohexilamină (Va) şi (Vb)*

Într-o soluţie eterică de 2-(1-metilpropiliden)-ciclohexilamină se barbotează acid clorhidric gazos; precipită clorhidratul. Rezultatele sînt prezentate în tabelul 2.

6. *Obţinerea picratului de 2-(1-metilpropiliden)-ciclohexilamină (VIa) şi (VIb)*

Într-o soluţie concentrată de acid picric în metanol, se introduce amina (I). Se lasă în repaus o oră; cristalizează picratul. Rezultatele sînt prezentate în tabelul 2.

7. *Obţinerea iodurii de trimetil-2-(1-metilpropiliden)-ciclohexilamoniu (VII a) şi (VII b)*

Un amestec format din 0,02 moli 2-(1-metilpropiliden)-ciclohexilamină, 30 ml apă şi 7 ml iodură de metil se agită, cu încălzire slabă, timp de 10 min. Se adaugă 15 g bicarbonat de potasiu şi se agită la fierbere 30 min. Se lasă să cristalizeze. Rezultatele sînt prezentate în tabelul 2.

8. *Obținerea derivaților ureici N,N'-disubstituiți (VIII a) și (VIII b)*

La 0,1 moli 2-(1-metilpropiliden)-ciclohexilamină (Ib) dizolvată în eter etilic se adaugă, sub răcire, 0,14 moli metilizocianat sau 0,12 moli fenilizocianat. Amestecul se lasă în repaus o oră. Cristalele obținute se spală cu eter. Rezultatele sînt prezentate în tabelul 3.

9. *Obținerea amidelor nesaturate (IXa), (IXb) și (IXc).*

La o soluție eterică de 0,1 moli amină (Ib) se adaugă 0,1 moli trietilamină și, sub agitare și răcire, 0,1 moli clorură acidă dizolvată în eter. Clorhidratul trietilaminei care se formează se îndepărtează prin filtrare și soluția eterică obținută se evaporă. Se obțin cristale albe. Rezultatele sînt prezentate în tabelul 3.

Concluzii

1. 2-(1-Metilpropiliden)-ciclohexilamina s-a obținut prin aminarea reductivă a 2-(1-metilpropiliden)-ciclohexanonei (E) în condițiile reacției Leuckart și prin reducerea cu sodiu și alcool a 2-(1-metilpropiliden)-ciclohexanonoximei.

2. Produșii obținuți prin cele două metode au fost caracterizați prin analiză elementară, constante fizice, spectre în IR și de RMN și s-a constatat că ei sînt izomerii conformaționali ai 2-(1-metilpropiliden)-ciclohexilaminei. În urma reacției Leuckart, s-a obținut preferențial amina avînd gruparea amino axial, iar prin reducerea oximei, s-a obținut amina cu gruparea amino ecuatorial. De la cei doi izomeri conformaționali, s-au obținut două serii de picrați, clorhidrați și săruri cuaternare de amoniu.

3. În scopul obținerii unor compuși cu acțiune potențial pesticidă de la 2-(1-metilpropiliden)-ciclohexilamina (Ib) s-au obținut derivații N-metil-, N-fenil-ureici (VIII a) și (VII Ib) și amidele (IX).

Bibliografie

1. HOECKENYOS, G. L., Brevet S.U.A. 2189420, 1940.
2. KEARNS, C. W. și FLINT, W. P., J. Econ. Entomol., **30**, 1937, p. 158.
3. LEE-RUFF, E. și KHAZANIE, P. G., Can. J. Chem., **56**, 1978, p. 803.
4. BOOTH, H., Tetrahedron, **20**, 1964, p. 2211.
5. BOOTH, H., GILLEY, G. C. și FRANKLIN, N. C., Tetrahedron, **23**, 1967, p. 2421.
6. BOOTH, H., FRANKLIN, N. C. și GIDLEY, G. C. Tetrahedron, **21**, 1965, p. 1077.
7. BĂRBULESCU, N., CUZA, O., BĂRBULESCU, E., HUPPERT, A. și MOGA-GHEORGHE, S., Brevet R.S.R. 85395, 1984.

Intrat în redacție: 12.II.1985

recenzii

R. KALTOFEN G. ECKERT, V. MEDE și H. THOMAS: Verfahrenstechnik in Chemieberufen. **Ingineria în profesiuni chimice.** VEB Deutscher Verlag für Grundstoffindustrie, Leipzig 1985, 332 pag.

Dezvoltarea vertiginoasă a industriei chimice impune pregătirea unui număr mare de muncitori calificați, care să posede cunoștințele necesare pentru a deservi în mod eficient și la un nivel calitativ ridicat instalațiile și aparatura modernă, adesea destul de complicate.

Manualul de față corespunde programei de învățămînt în acest domeniu pentru operatorii din industria chimică. În același timp, manualul este modern prin tematica sa și prin modul de tratare a problemelor.

Manualul este împărțit în 8 capitole. În ampla introducere, se definește noțiunea de inginerie, de tehnică a realizării reacțiilor chimice și a aparaturii necesare și se arată, totodată, relațiile existente între aceste domenii. Se descriu principalele etape ale proceselor chimice, rolul factorului uman și al fluxului de informații. Se discută problemele legate de materiale de construcție metalice, nemetalice sau din mase plastice, folosite pentru aparatura din industria chimică, arătîndu-se principalele caracteristici ale acestora. Se tratează problematica alegerii corespunzătoare a materialelor de construcție a aparaturii, protecția lor anticorosivă și manipularea corectă a aparaturii care să excludă deteriorările mecanice. Capitolul al 2-lea este consacrat problemelor depozitării și vehiculării solidelor, lichidelor și gazelor cu descrierea amănunțită a unor legi fizico-chimice ce se aplică în acest domeniu, precum și a numeroaselor tipuri de aparatură cel mai frecvent utilizată pentru aceste operații.

Capitolul al 3-lea, denumit „Mărunțirea" se ocupă de mărunțirea solidelor. fiind descrise tipurile de operații de bază și diferite tipuri de mori și se descrie dispersarea lichidelor cu ajutorul diferitelor feluri de duze.

Modul de contactare a substanțelor fiind de multe ori hotărîtor pentru reușita operației, un capitol al manualului cuprinde amănunte privind bazele teoretice și practica acestor operații.

Se descrie modul de contactare a gazelor între ele cu ajutorul injectoarelor, coloanelor cu umplutură etc., a gazelor cu lichide și solide prin formarea spumelor, soluțiilor, amestecurilor de gaze cu vapori de lichide acordîndu-se o atenție deosebită tehnicii de strat fluidizat.

Pentru contactarea lichidelor între ele și cu solide, se descriu diferite posibilități și tipuri de agitare, inclusiv aparatura corespunzătoare și se descriu modalitățile de contactare a corpurilor solide între ele.

Capitolul al 5-lea prezintă separarea substanțelor: în cazul sistemelor solide — prin cernere, separare pneumatică, magnetică etc.; în cazul sistemelor cu mediu lichid — prin filtrare, sedimentare și decantare, centrifugare, extracție și cristalizare; în cazul sistemelor în mediu gazos — prin filtrare, separare cu ajutorul șicanelor, a cicloanelor, separare electrostatică, adsorbție și desorbție, absorbție și spălare. Pentru toate cazurile enumerate, se descriu bazele teoretice ale operației respective și aparatura folosită.

În următorul capitol, sub denumirea „Modificarea entalpiei și separarea substanțelor prin aceasta" se analizează schimbul de căldură, respectiv, răcirea și încălzirea solidelor, lichidelor și gazelor, separarea amestecurilor cu ajutorul modificării entalpiei prin uscare, evaporare, distilare, rectificare, antrenare cu vapori de apă sau alte gaze.

Capitolul al 7-lea include operațiile de aglomerare prin diferite metode de granulare, tabletare, brichetare, sinterizare.

În ultimul capitol, se descrie tehnica vidului și tehnica frigorifică și este inclus un subcapitol în care se discută rolul diferiților parametri și modul de asigurare a respectării lor în industria chimică, prin utilizarea aparaturii adecvate de măsură și control și a automatizării. Se analizează aspecte de tehnica securității și protecția muncii, precum și combaterea coroziunii. În încheiere, sînt indicate principalele tendințe de dezvoltare a ingineriei chimice și petro-chimice.

Manualul este bogat ilustrat, iar modul de expunere este clar și logic. Această lucrare este foarte utilă cadrelor didactice din învățămîntul mediu de specialitate.

TAMARA AMBRUȘ

CONSTANTIN CIUGUREANU
VALERIU ŞUNEL
CONSTANTIN BUDEANU

Derivaţi de 1,2,4-triazol cu rest de acid asparagic şi asparagină

C.Z.: 547.792.3 :547.466.6

O serie de şase produşi noi cu potenţială activitate farmacodinamică a fost obţinută şi caracterizată fizico-chimic. Compuşii chimici sintetizaţi au grefat pe nucleul de 1,2,4-triazol, pe lîngă alţi radicali, restul acidului p*-nitrobenzoil-asparagic, respectiv,* p*-nitrobenzoil-asparaginei. Sinteza s-a realizat prin reacţia dintre 2-(*p*-nitrofenil)-4-(β-carboximetil)-Δ²-oxazolinonă-5, respectiv, 2-(*p*-nitrofenil)-4-(β-amidometil)-Δ²-oxazolinonă-5 şi derivaţi de 5-mercapto-1,2,4-triazoli-3,4-disubstituiţi.*

Six new compounds with potential pharmacodynamic activity were obtained and characterized from the physico-chemical point of view. Beside other radicals, the synthesized products contain p*-nitrobenzoyl-asparagic acid and* p*-nitrobenzoyl-asparagine residues grafted on the 1, 2, 4-triazole ring. The synthesis was performed by the reaction of 2-(*p*-nitrophenyl)-4-(β-carboxymethyl)-Δ²-oxazolinone-5 and 2-(*p*-nitrophenyl)-4-(β-amidomethyl)-Δ²-oxazolinone-5, respectively, with 3,4-disubtituted 5-mercapto-1,2,4-triazole derivatives.*

Была получена и характеризована физико-химически серия из шести новых веществ с потенциальным фармакодинамическим действием. В синтезированных химических веществах к 1,2,4-триазольному ядру присоединен, помимо других радикалов, остаток п-нитробензоил-аспарагиновой кислоты или соответственно п-нитробензоил-аспарагина. Синтез был осуществлён путём реакции 2-(п-нитрофенил)-4-(β-карбоксиметил)-Δ²-оксазолинона-5 или соответственно 2-(п-нитрофенил)-4-(β-амидометил)-Δ²-оксазолинона-5 с 3,4-дизамещёнными производными 5-меркапто-1,2,4-триазола.

Studiul corelaţiei dintre structura chimică a substanţelor şi activitatea lor biologică este în atenţia multor cercetători, în vederea descoperirii factorilor de structură şi compoziţie chimică responsabili de interacţiunile cu efect pozitiv ale acestora cu mediul biologic. S-a stabilit astfel că derivaţii de tiouree au acţiune bactericidă şi bacteriostatică [1], că prezenţa nucleului triazolic în moleculă asigură compuşilor respectivi acţiune analeptică, sedativă, hipotensivă, diuretică, fungicidă etc. [2—6].

Pe de altă parte, s-a stabilit că o serie de compuşi care conţin în moleculă rest de acid asparagic au acţiune citostatică în diferite forme de cancer [7, 8], acţiune hipotensivă asupra presiunii arteriale [9, 10].

În acest studiu, plecînd de la aceste rezultate semnalate în literatura de specialitate, s-a sintetizat şi caracterizat fizico-chimic şi sub aspectul activităţii biologice o serie de produşi noi prin reacţia dintre derivaţi ai 5-mercapto-1,2,4-triazoli-3,4-bisubstituiţi (I—III) şi 2-(*p*-nitrofenil)-4-(β-carboximetil)-Δ2+-oxazolinonelor-5 (IV), respectiv 2-(*p*-nitrofenil)-4-(β-amidometil)-Δ²-oxazolinona-5 (V)

Aprofundarea studiului activităţii biologice a noilor compuşi care conţin în moleculă atît restul de acid asparagic, respectiv asparagină, cît şi inelul 1,2,4-triazolic, va permite să se stabilească influenţa reciprocă a celor două grupări de atomi asupra substratului biologic, atunci cînd se află în aceeaşi moleculă.

Partea experimentală

Au fost sintetizaţi următorii compuşi:

5-Mercapto-3-tiocarbanilido-4-aril-1,2,4-triazolii (I) şi (II) au fost preparaţi din 1-tiocarbanilidoformil-4-ariltiosemicarbazidele corespunzătoare, prin ciclizare în mediu bazic [11].

5-Mercapto-3-piridil-4-fenil-1,2,4-triazol (III) a fost preparat din hidrazida acidului izonicotinic şi izotiocianat de fenil, cînd s-a obţinut 1-izonicotinoil-4-feniltiosemicarbazida, care s-a ciclizat în mediu bazic.

2-(p-Nitrofenil)-4-(β-carboximetil)-Δ²-oxazolinona-5 (IV) a fost obţinută din acid N-(*p*-nitrobenzoil)-L-asparagic şi anhidridă acetică [12].

Dr. chim. CONSTANTIN CIUGUREANU, dr. chim. VALERIU ŞUNEL şi dr. doc. ing. CONSTANTIN BUDEANU, Institutul Politehnic—Iaşi. Facultatea de Tehnologie Chimică.

2-(p-Nitrofenil)-4-(β-amidometil)-Δ²-oxazolinona-5 (V) a fost preparat din N-(*p*-nitrobenzoil)-L-asparagină şi anhidridă acetică [13].

5-[N-(p-Nitrobenzoil)-α-asparagil-tio]-4-fenil-3-tiocarbanilido-1,2,4-triazol (VI). Într-un balon prevăzut cu refrigerent de refluxare, se introduc 0,1 moli 2-(*p*-nitrofenil)-4-(β-carboximetil)-oxazolona-5, în 50 ml dioxan anhidru. Se adaugă 0,1 moli 5-mercapto-3-tiocarbanilido-4-fenil-1,2,4-triazol. Se încălzeşte la fierbere timp de 4 h. Se obţine o soluţie omogenă, din care, după răcire, prin precipitare cu eter etilic rezultă un produs solid, brun închis. Purificarea s-a făcut prin recristalizare din dimetilformamidă. După uscare la 50°C, substanţa se prezintă sub forma unei pulberi galben-portocalii, solubilă în DMF, dioxan, acetonă, soluţie de carbonat de sodiu şi insolubilă în alcooli, eteri, benzen. Are punctul de topire 183°C. Randament = 69%.

5-[N-(p-nitrobenzoil)-α-asparagil-tio]-4-p'-clorfenil-3-(p-clorfenil-tioureido-p-fenilen)-1,2,4-triazol (VII). S-a obţinut în mod analog compusului (VI), plecînd de la 0,1 moli 2-(*p*-nitrofenil-4-(β-carboximetil)-oxazolona-5, în 60 ml dioxan anhidru şi 0,1 moli 5-mercapto-3-(*p*-clorfeniltioureido-*p*-fenilen)-4-*p'*-clorfenil-1,2,4-triazol. Purificarea s-a făcut prin dizolvare în dioxan şi precipitare cu eter etilic şi de petrol (1:1). S-a uscat la vid, la 50°C. Este o pulbere fină, brună, care se topeşte la 199—200°C. Este solubilă în dioxan, DMF, acetonă şi greu solubilă în alcool, la cald. Randament = 74,8%.

5-[N-(p-nitrobenzoil)-α-asparagil-tio]-4-fenil-3-piridil-1,2,4-triazolul (VIII) a fost preparat după acelaşi procedeu ca şi compusul (VI), utilizîndu-se 0,1 moli 2-(*p*-nitrofenil-4-(β-carboximetil)-oxazolona-5 şi 0,1 moli 5-mercapto-3-piridil-4-fenil-1,2,4-triazol, în 40 ml DMF anhidră. După recristalizare cu eter etilic din DMF, s-a obţinut o pulbere galben-aurie, care se topeşte la 269—270°C. Se solvă uşor în DMF şi dioxan şi în soluţie de carbonat de sodiu. Randament = 92,17%.

5-[N-(p-nitrobenzoil)-α-asparaginil-tio]-4-fenil-3-tiocarbanilido-1,2,4-triazol (IX). Sinteza s-a realizat în aceleaşi condiţii, din 0,1 moli 2-(*p*-nitrofenil)-4-(β-amidometil)-oxazolona-5 şi 0,1 moli 5-mercapto-3-tiocarbanilido-4-fenil-1,2,4-triazol în 55 mm DMF, prin încălzire timp de 5 h. Produsul brut, dizolvat în DMF, a fost trecut peste cărbune activ, separat din soluţie în stare pură, prin precipitare cu eter etilic. Este o pulbere galben-brună, cu punct de topire la 177—178°C, solubilă în dioxan şi DMF. Randament: 81,5%

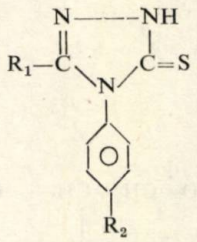
5-[N-(p-nitrobenzoil)-α-asparaginil-tio]-4-p'-clorfenil-3-(p-clorfeniltioureido-p-fenilen)-1,2,4-triazolul (X) a fost preparat din 0,1 moli 2-N-(*p*-nitrofenil)-4-(β-amidometil) -oxazolona-5 şi 0,1 moli 5-mercapto-3-(*p*-clorfeniltioureido-*p*-fenilen)-4-p'-clorfenil-1,2,4-triazolul, prin încălzire 4,5 h în 65 ml DMF. Substanţa a fost separată prin precipitare cu eter, purificată prin recristalizare şi decolorare cu cărbune activ. Este o pulbere fină, galben-brună, cu punct de topire 190°C. Randament = 78%.

5-[N-(p-nitrobenzoil)-α-asparaginil-tio]-4-fenil-3-piridil-1,2,4-triazolul (XI) a fost obţinut prin reacţia dintre 0,1 moli 2-(*p*-nitrofenil)-4-(β-amidometil)-oxazolonă şi 0,1 moli 5-mercapto-3-piridil-4-fenil-1,2,4-triazol, prin încălzire în 40 ml DMF. Produsul pur este solid, galben-portocaliu şi se topeşte la 249—250°C. Este solubil în DMF, dioxan şi este greu solubil în acetonă, la cald. Randament = 78%.

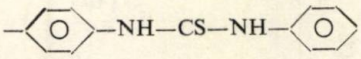
Rezultate şi discuţii

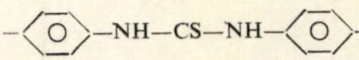
Sinteza noilor compuşi chimici cu potenţială activitate biologică s-a realizat prin reacţia de deschidere a ciclului Δ²-oxazolinonic cu derivaţi de 1,2,4-triazoli.

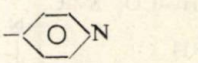
Derivaţii de triazol folosiţi au fost preparaţi prin ciclizarea acil-tiosemicarbazidelor corespunzătoare [11], avînd următoarea structură:



în care:

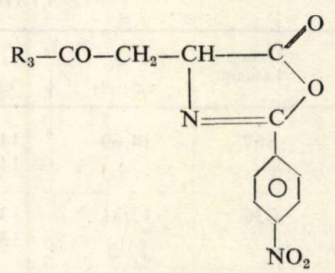
(I) R_1=  R_2=H

(II) R_1=  R_2=Cl

(III) R_1=  R_2=H

Protonul de la atomul de azot din poziţia 1, în anumite condiţii, migrează la atomul de sulf de la carbonul 5, astfel că 1,2,4-triazolii prezintă fenomenul dublei reactivităţi.

Oxazolonele utilizate (IV) şi (V), au fost preparate prin acţiunea anhidridei acetice asupra acidului *p*-nitrobenzoilasparagic, respectiv asupra *p*-nitrobenzoil-L-asparaginei [12, 13]:



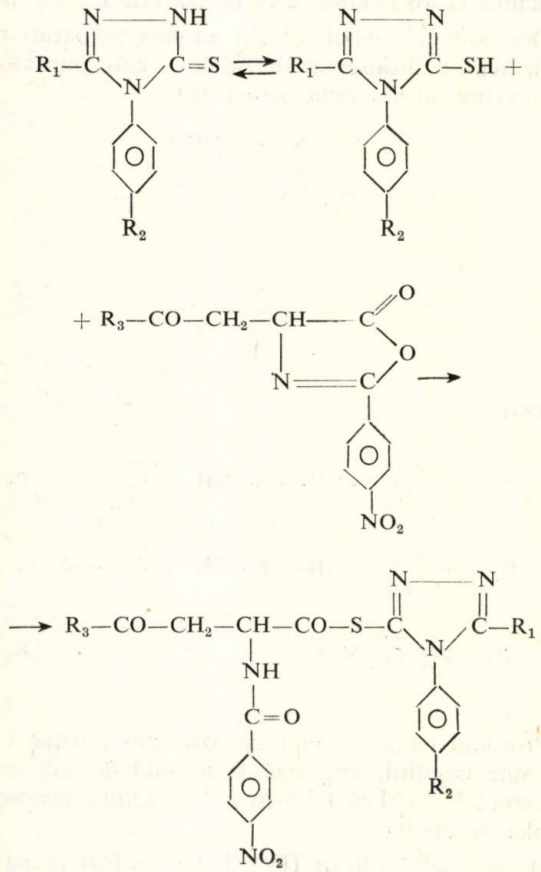
în care:

(IV) $R_3 = OH$

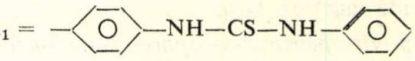
(V) $R_3 = NH_2$

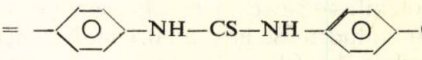
Reacţia de deschidere a ciclului oxazolonic cu ajutorul mercaptotriazolilor a fost realizată în dioxan anhidru, la încălzire pe baia de apă, timp de circa 4 h.

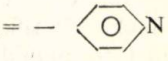
Polaritatea mare a legăturii carbon-oxigen din heterociclul oxazolonic, pe de o parte, şi mobilitatea protonului, pe de altă parte, explică condiţiile relativ blînde în care are loc reacţia. Molecula de triazol prin sulful tioiic execută un atac nucleofil la carbonul din poziţia 5 a Δ^2 — oxazolinonelor, realizîndu-se legătura C—S în acelaşi timp cu migrarea protonului de la —SH la azotul din poziţia 3 a heterociclului oxazolonic:

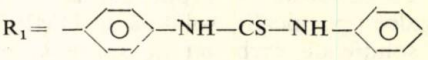


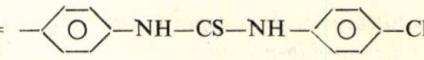
în care:

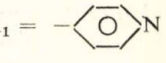
(VI) R_1 =  R_2=H R_3=OH

(VII) R_1=  R_2=Cl R_3=OH

(VIII) R_1=  R_2=H R_3=OH

(IX) R_1=  R_2=H R_3=NH_2

(X) R_1=  R_2=Cl R_3=NH_2

(XI) R_1 =  R_2=H R_3=NH_2

După prelucrarea soluţiilor, s-au obţinut produşii (VI)—(XI) cristalini, omogeni, care se topesc la o temperatură fixă. Interesantă pare comportarea la temperatură a compusului (VIII). La temperatura de 269—270°C, produsul se topeşte rapid şi dacă se continuă încălzirea cu numai 3—4°C, topitura se solidifică sub forma unor cristale aciculare, rezistente la temperaturi de peste 300°C.

Structura noilor combinaţii a fost stabilită pe cale fizico-chimică. Analiza chimică cantitativă şi calitativă a furnizat date care confirmă structura propusă. Astfel, deciclizarea completă a oxazolonelor a fost evidenţiată prin lipsa colorației la tratarea compuşilor rezultaţi din reacţia de cuplare cu soluţii de hidroxid alcalin.

Tabelul 1

REZULTATELE ANALIZEI CHIMICE LA COMPUŞI (VI)—(XI)

Substanţa nr.	Masa moleculară	N, %		C, %		H, %		Temperatură de topire, °C
		calculat	găsit	calculat	găsit	calculat	găsit	
VI	667	14,69	14,74 14,81	57,57	57,84 57,79	3,74	3,90 3,84	183
VII	736	13,31	13,52 13,59	52,17	52,31 52,38	3,12	3,27 3,19	199—200
VIII	518	16,21	16,37 16,41	55,60	55,87 55,91	3,47	3,54 3,61	269—270
IX	666	16,81	16,98 17,01	57,58	57,66 57,72	3,90	4,11 4,09	177—178
X	735	15,23	15,37 15,42	52,18	52,33 52,27	3,26	3,43 3,37	190
XI	517	18,95	19,17 19,21	55,62	55,79 55,77	3,67	3,88 3,79	249—250

Tabelul 2

BENZI ÎN IR (cm^{-1}) CARACTERISTICE COMPUȘILOR (VI) — (XI)

Substanța nr.	ν_{NO_2}		COOH			$\nu_{C=N}$	$\nu_{C=O}$ (amidic)	Nucleul aromatic	
	sim.	asim.	ν_{OH}	δ_{OH}	ν_{CO}			monosubs.	disubs.
VI	1320	1520	3240	1450	1230; 1710	1630	1660	760	820
VII	1340	1525	3230	1445	1245; 1715	1625	1665	765	835
VIII	1325	1530	3240	1455	1235; 1710	1635	1675	758	825
IX	1330	1520	3235	1440	1240; 1710	1630	1670	760	827
X	1335	1530	3245	1450	1230; 1720	1637	1660	755	830
XI	1320	1520	3230	1455	1235; 1725	1625	1670	757	825

Tabelul 3

INFLUENȚA COMPUȘILOR (VI) — (XI) ASUPRA PRESIUNII ARTERIALE, COMPARATIV CU HIPOPRESOLUL

Animale de experiență	Nr. de experimentări	Substanța / Hipopresol	DL_{50}, mg/kg corp	T.A. mm Hg	Efect maxim, min
Pisică	7 4	VI Hipopresol	130 240 ± 50	35 26	20 20
Pisică	6 4	VII Hipopresol	128 240 ± 50	33 26	15 20
Pisică	7 4	VIII Hipopresol	150 240 ± 50	55 26	35 20
Pisică	6 4	IX Hipopresol	130 240 ± 50	28 26	10 20
Pisică	6 4	X Hipeprosol	125 240 ± 50	30 26	12 20
Pisică	6 4	XI Hipopresol	145 240 ± 50	50 26	30 20

Datele analizei chimice cantitative sînt în concordanță cu rezultatele teoretice, fiind consemnate în tabelul 1.

Compușii se topesc la temperaturi diferite de cele ale reactanților, la valori fixe, ceea ce dovedește că sînt în stare pură.

Analiza spectrofotometrică în infraroșu a fost efectuată cu un spectrofotometru Unicam SP-200, prin tehnica pastilării cu bromură de potasiu. Principalele frecvențe identificate [14] confirmă prezența în moleculele compușilor (VI) — (XI) a legăturilor noi formate, fiind consemnate în tabelul 2.

De asemenea, sînt prezente frecvențele caracteristice grupărilor funcționale din moleculele celor doi reactanți. Astfel, în spectrele compușilor (VI) — (VII) — (VIII) sînt prezente frecvențele caracteristice grupării carboxilice: $\nu_{OH} = 3\,240$ cm^{-1} și $\nu_{CO} = 1\,230$ cm^{-1}, precum și vibrațiile de deformație $\delta_{OH} = 1\,450$ cm^{-1}. În spectrele tuturor compușilor apare banda de la 1 665 cm^{-1}, atribuită vibrației de valență a grupării CO amidic, la 1 320 cm^{-1}, banda atribuită vibrației simetrice a grupării NO_2, iar la 1 520 cm^{-1}, banda vibrației asimetrice a grupării NO_2. Apar, de asemenea, benzile caracteristice nucleelor aromatice monosubstituite, $\nu = 760$ cm^{-1} și disubstituite la 825 cm^{-1}. În spectre nu apar, însă, benzile caracteristice grupării CO, atașată ciclului Δ^2-oxazolinonic, prezente în spectrele oxazolinonelor de plecare la 1 710 și la 1 775 cm^{-1}.

În scopul valorificării substanțelor noi obținute s-a efectuat un studiu experimental al acțiunii lor hipotensive. Aprecierea acțiunii farmacodinamice a substanțelor sintetizate s-a efectuat pe pisici anesteziate cu cloraloză (0,1 g/kg corp). Acest procedeu

prezintă avantajul unei presiuni arteriale mai stabile, deoarece animalul nu este activ la stimulii externi [15].

Testarea compușilor (VI) — (XI) s-a făcut în comparație cu hipopresolul. Potența hipotensivă asupra presiunii arteriale la pisică, prezintă, la concentrația de 1 mg/kg corp valorile consemnate în tabelul 3.

După Quevanvillier [16], o substanță dotată cu însușiri hipotensive produce o cădere a tensiunii arteriale cu cel puțin 20 mmHg. În cazul compușilor sintetizați, valorile găsite la doza de 1 mg/kg corp îi situează în categoria substanțelor hipotensive. Efectul apare la aproximativ 8—10 min de la administrarea substanțelor, atinge maximum la 20—30 min. și durează aproximativ 2 h.

Hipopresolul, la doze de 0,5—2 mg/kg corp, scade presiunea arterială la 26—28 mmHg. Rezultatele sînt în concordanță cu cele obținute de Schmidt [9], care la o doză de 0,5—2 mg/kg corp intravenos, obține o hipotensiune de 15—17 mmHg, fără a trece de 50 mmHg. Din studiul experimental întreprins se constată că derivații (VIII)—(XI) care conțin în moleculă radicalul piridil sînt mai activi. Această observație este în concordanță cu rezultatele altor cercetători, după care nucleul triazolic mai puțin substituit sau substituit cu radicali mai puțin voluminoși este mai activ biologic. Pentru a ajunge la receptorul biologic, molecula de substanță trebuie să străbată diferite medii biologice (de exemplu, membrana celulei vii), adevărate bariere, care nu permit trecerea de cît pentru moleculele cu dimensiuni egale sau mai mici decît căile de acces. Activitatea biologică a acestor compuși trebuie, însă, pusă în legătură și cu prezența în molecula lor a radicalului piridil, care, fără îndoială, joacă rolul principal în deosebirea semnalată.

Compușii (VIII) și (XI) se deosebesc, de asemenea, și printr-o durată de acțiune mai îndelungată, ceea ce presupune că molecula lor se scindează în mediul biologic.

Concluzii

S-au obținut compușii (VI) — (XI), nesemnalați în literatura de specialitate, prin deciclizarea unor Δ^2-oxazolinone-5 (IV), (V) cu derivați ai 1,2,4-triazolilor (I) — (III).

Compușii (VI) — (XI) se caracterizează prin aceea că au reunite în aceeași moleculă, restul acidului *p*-nitrobenzoilasparagic, respectiv p-nitrobenzoilasparaginei și heterociclul 1,2,4-triazolic, grupări care, prezente separat în molecula unor substanțe, manifestă proprietăți farmacodinamice.

Structura noilor combinații a fost stabilită prin analiză chimică calitativă și cantitativă și prin spectrofotometrie în IR.

Bibliografie

1. BUSHBY, S. R. H. și CATTERALL, R. D., Brit. med. J., **1**, 1955, p. 78
2. PESSON, M., C. A., **59**, 1963, 6423.
3. PESSON, M., C. A., **57**, 1962, 9860.
4. TIVARI, S. și SWARIOP, A., Indian Chem. Soc., **38**, 1961, p. 245.
5. CLARKSON, R. și LANDSQUIST, J. K., J. Chem. Soc., **24**, 1967, p. 2700.
6. KLOSA, Y., Arsch. Pharm., **1**, nr. 12, 1954, p. 287.
7. ADAMSON, R. H. și FARBO, S., Cancer Chemother. Rep., **52**, nr. 6, 1968, p. 617.
8. MARQUARDT, H., Arzneimittel-Forsch, **18**, nr. 11, 1968, p. 1380.
9. SCHMIDT, H., Thérapie, **22**, 1967, p. 547.
10. COWLEY, J., C.A., **69**, 1964, p 582 f.e.
11. BUDEANU, C. H. și CIUGUREANU, C., An. șt. Univ. Iași, S.Ic, XIV, **1**, 1968, p. 81.
12. BUDEANU, C. H. și ȘUNEL, V., An. șt. Univ. Iași, S.Ic., **16**, 1970, p. 87.
13. BUDEANU, C. H. și ȘUNEL, V., An. șt. Univ. Iași, S.Ic., **15**, 1969, p. 67.
14. AVRAM, M. și MATEESCU, C. D., Spectroscopia în infraroșu. Aplicații în chimia organică", Ed. tehnică, București, 1966.
15. WABER, B. și BAREN, C., Agressologie, **6**, 1965, p. 105.
16. QUEVANVILLIER, A. și DUPONT, C., Thrérapie, **14**, 1959, p. 534.

Intrat în redacție: 19.X.1984

brevete

FIR POLIESTERIC MULTIFILAMENTAR TEXTURAT VOPSIT ÎN MASĂ ȘI PROCEDEU DE OBȚINERE A ACESTUIA

Brevet R.S.R. nr. 83212

Invenția se referă la un fir poliesteric multifilamentar, obținut din granule vopsite în masă, destinat procesului de etirare sau etirare-texturare și la un procedeu de obținere a acestuia.

Firul poliesteric descris în invenție este constituit din 16—64 filamente din poli(etilentereftalat) cu viscozitatea intrinsecă de 0,640—0,655 dl/g; are tenacitatea de minimum 2,8 g/dtex, alungirea la rupere de 25—40%, contracția termică la 110°C de 9±1,5% și un număr de 20—120 torsiuni/m.

Conform procedeului, la precristalizarea și uscarea granulelor de poli(etilentereftalat) se folosește aer uscat cu temperatura de 180—210°C, cu abatere de la valoarea impusă de ± 5°C.

Aplicarea procedeului conform invenției prezintă următoarele avantaje:

- filtrare avansată a polimerului topit;
- reducerea numărului de ruperi de filamente și fir;
- eliminarea procesului de vopsire în autoclavă;
- uniformitate bună a firului vopsit.
- caracteristici fizico-mecanice uniforme;
- prelucrabilitatea îmbunătățită.

Dosar nr. 105981
Data înregistrării: 28.11.1981
Data publicării: 30.06.1984
Int. Cl.[3]: DO156/68
Titular: Combinatul de Fibre Sintetice, Iași

SIMION LAURENȚIU MATEI
PETRONELA COLȚEA

Acilarea selectivă a 2-benzimidazolilacetonitrilului cu cloruri acide

C.Z.: 542.951.1: 547. 785.5

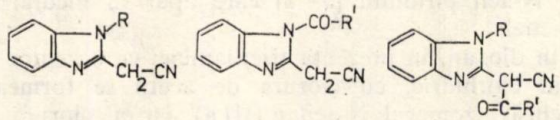
În această lucrare s-a urmărit obținerea de compuși α-C-acilați (IV, V), substanțe cu presupusă acțiune insecticidă [4], folosind clorurile acide ca agenți de acilare.

The preparation of α-C-acilated compounds (IV, V) is studied, substances with possible insecticide activity [4], by using acid chlorides as acylation agents.

Целью настоящей работы было получение α-C ацилированных соединений (IY, Y), веществ с предполагаемым инсектицидным действием [4], используя кислотные хлоридыв качестве ацилирующих агентов.

2-Benzimidazolilacetonitrilul (I) prezintă două poziții active care pot fi acilate: NH-ul benzimidazolic și grupa metilen din poziția α, în funcție de agentul de acilare și condițiile de reacție. Astfel, Yoshihisa și Takeo [1], N-acilează (I) cu cloruri acide în acetonă, cînd (I) este el însuși bază, sau în prezența piridinei. La utilizarea trietilaminei ca bază, are loc condensarea lui (I) cu acetona. Babichev și colaboratorii [2, 3], C-acilează cu anhidride acide în DMF sau toluen, sau cu esteri, în prezența *terț*-butoxidului de sodiu la 120—130°C [3], atît (I), cît și 1-metilderivatul (II).

În această lucrare s-a urmărit obținerea derivaților de compuși α-C-acilați (IV, V), substanțe cu presupusă acțiune insecticidă [4], folosind ca agenți de acilare clorurile acide:



I R = H
II R = CH_3

III

IV R = H
V R = CH_3

R' = a) CH_3, b) C_6H_5, c) $pClC_6H_4$, d) $pNO_2C_6H_4$

Schema 1

Partea experimentală

Spectrele în IR au fost determinate în pastile KBr (III, IV) și cloroform (V, VI) la un spectrometru Specol IR75 Carl Zeiss Jena. Spectrele electronice au fost efectuate în soluții (10^{-4} — 10^{-5} molare) la un spectrofotometru în UV, VUS-1.

Ing. SIMION LAURENȚIU MATEI și chim. PETRONELA COLȚEA, Institutul de Cercetări Chimico-Farmaceutice—Cluj-Napoca.

2-Benzimidazolilacetonitrilul (1) a fost preparat după Copeland și colaboratorii [20], iar 1-metil-2-benzimidazolilacetonitrilul (II), după Finch și Gemendu [21].

Acilarea în piridină

0,05 moli de (I) sau (II) se dizolvă sub agitare în 50 ml piridină și, la 0—5°C, se adaugă, timp de 30 min 0,06 moli clorură acidă. Se menține aceeași temperatură încă 30 min, apoi 2—3 h la temperatura camerei, după care amestecul de reacție se toarnă în apă, iar precipitatul format se filtrează și se spală bine cu apă și, în final, cu puțin etanol. După uscare, se recristalizează din solventul adecvat. Pentru clorurile de benzoil și *p*-clorbenzoil, precipitatul se reia în 200 ml izopropanol, se refluxează 2h și se filtrează la cald. Se spală pe filtru cu izopropanol cald. Din filtrat, după concentrare la jumătate volum la rece, cristalizează (III b), respectiv, (III c). Se obțin randamente de 75—80%.

Acilare în dioxan

La o soluție de 0,05 moli (I) în 50 ml dioxan, în prezența a 7,2 ml trietilamină, se picură sub agitare 0,055 moli clorură acidă în 20 ml dioxan, timp de 30 min, cînd temperatura amestecului de reacție se ridică la 30—35°C. Se mai agită 1h, se toarnă în apă și se prelucrează cum s-a arătat. Se obțin randamente de 75—85%.

Acilarea lui (I) în cloruri acide

Un amestec de 0,02 moli (I) în 5 ml clorură de benzoil sau *p*-clorbenzoil se încălzește timp de 15 min la 160—170°C, după care amestecul de reacție se răcește la 60°C și se adaugă 20 ml etanol, se refluxează 30 min, și, după răcire, masa de reacție se filtrează. Precipitatul se spală pe filtru cu etanol pînă la filtrat incolor, se usucă și se recristalizează. Se obțin randamente de 85—90%.

Tabelul 1

PRINCIPALELE CARACTERISTICI FIZICO-CHIMICE ŞI SPECTRELE ÎN IR ALE COMPUŞILOR (I—VI)

Compus / Formulă moleculară	p.t., °C / solvent	N% Calculat / Găsit	IR (KBr), cm^{-1}
III*a* $C_{11}H_9N_3O$	156—8 EtOH	21,09 21,14	2205, 1750, 1610, 1570
III*b* $C_{16}H_{11}N_3O$	191—3 EtOH	16,21 16,30	2205, 1720, 1610, 1560
III*c* $C_{16}H_{10}ClN_3O$	190—2 *i*-PrOH	14,20 14,31	2200, 1718, 1605, 1565
IV*a* $C_{11}H_9N_3O$	290—2 DMF	21,09 20,60	3220, 3130—3035, 2198, 1640, 1620, 1250
IV*b* $C_{16}H_{11}N_3O$	343—4 DMF	16,21 15,95	3260, 3170—3050, 2240, 1630, 1604, 1180
IV*c* $C_{16}H_{10}ClN_3O$	350 DMF	14,20 14,21	3250, 3250—3050, 2205, 1640, 1610, 1560, 1180
IV*d* $C_{16}H_{10}N_4O_3$	350 DMF	18,30 18,52	3240, 3200—3010, 2230, 1627, 1590, 1182
V*a* $C_{12}H_{11}N_3O$	268—70[b] EtOH	19,70 19,80	3240—3180, 2186, 1617, 1590, 1188[d]
V*b* $C_{17}H_{13}N_3O$	215—6[c] EtOH	15,26 15,50	3250—3080, 2188, 1620, 1585, 1158[d]
VI*a* $C_{13}H_{13}N_3O$	250—1 EtOH	18,50 18,75	2170, 1590, 1580, 1168[a]
VI*b* $C_{18}H_{15}N_3O$	243—5 EtOH	14,52 14,60	2177, 1586, 1562, 1162[d]

a) EtOH-etanol; DMF-dimetilformamidă; *i*-PrOH-*i*-propanol; *b)* 265°C; *c)* 218°C [3]; *d)* IR în coloroform.

Acilarea lui (II) în toluen (benzen)

La o soluţie de 0,03 moli (II), 0,032 moli trietilamină în 30 ml toluen (benzen) la reflux, se picură 0,032 moli clorură acidă, după care amestecul se mai refluxează 8 h. Se filtrează la cald clorura de trietilamoniu şi se mai spală cu puţin solvent. Filtratul se răceşte la 10—15°C, cînd cristalizează (V) care se filtrează. Rezultă (V) cu randamente de 80—85%.

o-Metilarea compuşilor (V)

La o suspensie de 0,01 moli (V) în 20 ml dimetilformamidă, se adaugă sub agitare în porţiuni o soluţie eterică de diazometan (preparată din 9 g nitrozometiluree), pînă nu se mai degajă azot şi amestecul de reacţie devine limpede. Se mai adaugă 40 ml eter, se răceşte şi se filtrează cristalele formate. Se izolează (VI a) şi (VI b) cantitativ.

Rezultate şi discuţii

Reacţia de acilare s-a efectuat în diferite condiţii. În piridină, prin tratarea lui (I) cu clorurile de acetil şi *p*-nitrobenzoil, se formează numai izomerul C-acilat (IV), iar cu clorurile de benzoil şi *p*-clorbenzoil, un amestec de (III) şi (IV) în proporţii aproximative de 62:38%, respectiv, 55:45%. Izolarea izomerilor (III) de (IV) s-a efectuat prin extracţie la fierbere cu izopropanol, în care compuşii (IV) sînt, practic, insolubili. Proporţia de izomeri C-acilaţi (IV) este în concordanţă cu stabilitatea clorurilor de N-acil piridiniu [5—8] care apar în mediul de reacţie.

În dioxan, în prezenţa trietilaminei ca acceptor de acid clorhidric, cu clorura de acetil se formează exclusiv izomerul N-acilat (III a). iar cu clorura de *p*-nitrobenzoil, tot izomerul C-acilat (IVd). În cazul clorurii de benzoil, se formează amestec de (IIIb) şi (IVb), dar în proporţie de 14 : 86%. S-au obţinut numai izomerii (IV) cu clorurile de benzoil şi *p*-clorbenzoil, prin încălzirea lui (I) cu un mic exces de clorură acidă, la 160—170°C. În toate cazurile, randamentele au fost cuprinse între 75—85%.

La acilarea 1-metil-2-benzimidazolilacetonitrilului (1), cu clorurile de acetil şi benzoil în piridină, s-au izolat numai izomerii C-acilaţi (V), însă cu randamente modeste (50—55%). Rezultate bune s-au obţinut prin acilarea lui (II) în benzen sau toluen, solvenţi în care (II) se dizolvă, în prezenţa trietilaminei.

Produşii obţinuţi au fost caracterizaţi fizico-chimic, în IR (tabelul 1) şi prin spectre electironice (tabelul 2)

1-Acil-2-benzimidazolilacetonitrilii (III) prezintă, pe lîngă benzile caracteristice nucleului benzimidazolic

Tabelul 2

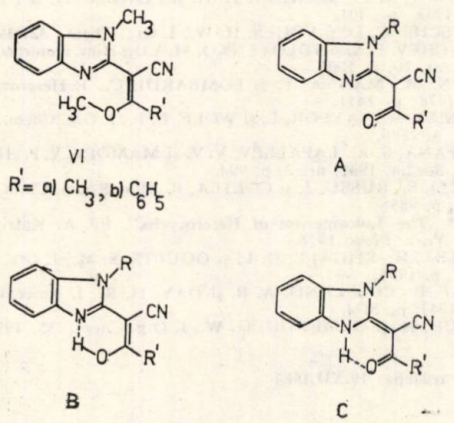
SPECTRELE ELECTRONICE ÎN METANOL ALE COMPUȘILOR (III—VI)

Compus	λ_{max}, nm, ε_{max}, $(1 \cdot mol^{-1} \cdot cm^{-1}) \cdot 10^{-3}$		
	$\lambda_1(\varepsilon_1)$	$\lambda_2(\varepsilon_2)$	$\lambda_3(\varepsilon_3)$
III*a*	243(6,97)	274(6,40)	280(7,36)
III*b*	243(16,60)	— —	280(6,31)
III*c*	242(20,23)	273(8,50)	281(8,30)
IV*a*	255(10,50)	313(27,36)	325(22,60)
IV*b*	240(14,58)	— —	334(26,16)
IV*c*	285(8,81)	— —	335(24,13)
IV*d*	256(16,16)	304(17,57)	365(10,90)
V*a*	257(9,57)	317(29,03)[a]	328(34,60)
V*b*	265(7,60)	— —	336(23,20)
VI*a*	242(12,53)	— —	327(20,56)
VI*b*	265(7,60)	— —	336(22,40)

a) umăr

[9, 10], noi benzi (tabelul 1). Astfel benzile grupei CO apar foarte intense (f.i.) în jur de 1 720—1 750 cm^{-1}, iar ale CN, slabe (s) în jur de 2 200—2 205 cm^{-1}. Spectrele electronice indică maxime caracteristice benzimidazolilor [10] la 243,274, respectiv, 280 nm (tabelul 2).

Compușii α-C-acilați (IV) și (V) se dizolvă în soluții acide și alcaline și dau o colorație verde cu clorura ferică în DMF. Derivații (V) se *o*-metilează cu diazometan, cu formarea eterilor (VI). De altfel, (IV) și (V) se pot găsi și sub forma tautomerilor B (enol-iminici) și C (enaminici), prin apariția unei legături de hidrogen chelatice, intramoleculare:



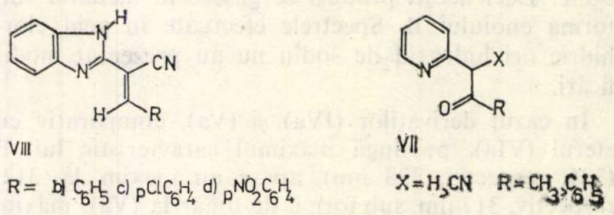
Schema 2

Tabelul 3

SPECTRELE ELECTRONICE ÎN METANOL ALE COMPUȘILOR (I) ȘI (VIII) [17]

Compus	λ_{max}, nm, $\varepsilon \cdot 10^{-3}$ $(1 \cdot mol^{-1} \cdot cm^{-1})$		
	$\lambda_1(\varepsilon_1)$	$\lambda_2(\varepsilon_2)$	$\lambda_3(\varepsilon_3)$
I	— —	308(11,50)	— —
VIII*b*	280(9,90)	— —	346(23,50)
VIII*c*	285(8,81)	— —	335(27,24)
VIII*d*	280(11,60)	— —	370(24,00)

În vederea atribuirii formei tautomere în cazul unor derivați piridinici similari (VII), literatura indică metodele spectrale în IR [11,12], dar mai ales în UV (11, 12] și RMN H^1 și C^{13} [12—15]. Recent, Stefana și colaboratorii [16] au arătat că numai prin RMN de O^{17} și N^{14}, singurii atomi care își modifică hibridizarea în echilibrul tautomer, se poate atribui corect forma tautomeră între (VIIB) și (VIIC), atribuind tautomeri opuși decît cei indicați prin RMN de H^1 și C^{13} [3, 13,15], metode care pot indica numai tautomerul (VIIA):



Schema 3

În cazul compușilor (IV) și (V), spectrele în IR (tabelul 1) au indicat, pe lîngă benzile caracteristice nucleului benzimidazolic [9, 10], benzi noi. Astfel banda grupei CN conjugată apare f.i. în jur de 2200 cm^{-1}. Benzile din regiunea 1 620—1 640 cm^{-1} f.i au fost atribuite unei legături etilenice nou formate iar benzile late între 3 200—3 000 cm^{-1} atribuite unei legături de hidrogen intramoleculare O—H . . . N= sau =O . . . H—N—. Nu s-au semnalat benzi între 1 650—1 700 cm^{-1} [11] caracteristice grupei CO neconjugate. Spectrele în IR, atît în soluție (cloroform), cît și în stare solidă (KBr) ale lui (Va) n-au indicat modificări.

Întrucît Gutsch și Voges [12] și Branch și colaboratorii [11] au arătat că în UV se poate distinge exis-

Tabelul 4

SPECTRELE ELECTRONICE ALE COMPUSULUI (Va) ÎN DIFERIȚI SOLVENȚI

Solvent	λ_{max}, nm $\varepsilon \cdot 10^{-3}(1 \cdot mol^{-1} \cdot cm^{-1})$			$\varepsilon_2/\varepsilon_3$
	$\lambda_1(\varepsilon_1)$	$\lambda_2(\varepsilon_2)$	$\lambda_3(\varepsilon_3)$	
Metanol / HCl 0,1n: 60 / 40	257(9,41)	317(30,25)	328(34,80)	1,15
Metanol	257(9,57)	317(29,00)	328(34,59)	1,19
Cloroform	260(6,82)	320(28,01)	332(40,87)	1,45
Ciclohexan	270(4,51)	320(28,26)	334(47,55)	1,68

Tabelul 5

SPECTRELE ELECTRONICE ALE COMPUSULUI (IVd) ÎN DIFERITE SOLUȚII

Soluție	λ_{max}, nm ε_{max}($l \cdot mol^{-1} \cdot cm^{-1}$)			$\varepsilon_3/\varepsilon_2$
	$\lambda_1(\varepsilon_1)$	$\lambda_2(\varepsilon_2)$	$\lambda_3(\varepsilon)_3$	
Metanol / HCl 0,1n: 60 / 40	356(15,20) 263(15,30)	306(20,05)	354(13,40)	0,67
Metanol	256(16,10)	304(17,60)	365(10,90)	0,62
Metanol: NaOH 0,1n 60 : 40	266(15,40)	312(24,00)	400(6,60)	0,28

tența tautomerilor (VIIB) sau (VIIC), în funcție de polaritatea solventului sau *p*H-ul soluției, s-a apelat la această metodă. S-au studiat spectrele electronice comparativ cu ale eterilor (VI) (tabelul 2) cît și ale unor trans-α-benziliden-2-benzimidazolil-acetonitrili (VIII) și ale lui (I) (tabelul 3), substanțe cu structuri fixe.

Se observă că derivații (IVb), (IVc) și (Vb) prezintă maxime cam la aceleași lungimi de undă ca și (VIIIb), (VIIIc) și (VIb), avînd extincțiile molare aproximativ egale. Deci acești produși se găsesc în metanol sub forma enolului B. Spectrele efectuate în acid clorhidric ori hidroxid de sodiu nu au prezentat modificări.

În cazul derivaților (IVa) și (Va), comparativ cu eterul (VIa), pe lîngă maximul caracteristic lui B (325, respectiv, 328 nm), apare un maxim la 313, respectiv, 317 nm, sub formă de umăr la (Va), maxim atribuit tautomerului C, pe baza valorilor mari ale extincțiilor, valori care nu pot corespunde decît unui sistem conjugat. Studiul raportului $\varepsilon_3/\varepsilon_2$, în funcție de polaritatea mediului la (Va), indică deplasarea echilibrului tautomer spre B (tabelul 4), pe măsură ce scade polaritatea [11, 12].

Derivatul (IVd) pe lîngă maximul de la 365 nm, atribuit formei B, comparat cu (VIIId) (370 nm), mai prezintă un maxim și la 304 nm. Prin raportul ε_3 (IVd)/ε_3(VIIId), s-a dedus existența în metanol a 45% enol B. Maximul de la 304 nm, deși apare la o lungime relativ scăzută comparativ cu (I) (308 nm), a fost atribuit tot formei en-aminice C, favorizată de efectul puternic electronoacceptor al radicalului *p*-nitrofenil [18]. Într-adevăr, raportul $\varepsilon_3/\varepsilon_2$ este afectat de *p*H-ul soluției, respectiv, de caracterul amfoter al nucleului benzimidazolic [19], în mediu alcalin fiind preferat tautomerul C.

Bibliografie

1. YOSHIHISA, O. și TAKEO, U., Chem. Pharm. Bull., **25**, nr. 11, 1977, p. 3087, C.A., **88**, 105223 v, 1978.
2. BABICHEV, F. S., VOLOVENKO, M. YU. și OLEYNIK, A. A., Him. Geterotsill. Soedin., 1977, nr. 11, p. 1515.
3. BABICHEV, F. S. și VOLOVENKO, M. YU., Ukr. Him. Zh., **43**, nr. 1, 1977, p. 41.
4. RZINHOLD, P. și HARTMUT, J., Schering A.-G., Brevet R.F.G. nr. 2703542, 1978; C.A. **89**, 163566r, 1978.
5. SHEINKMAN, A. K., PROTONOVA, S. L., SHEINKER, N. YU., și KOSTA, N., Doklad. Akad. Nauk. S.S.S.R, **157**, 1964, p. 1416.
6. FERSHT, A. B. și JENCKS, W. P., J. Amer. Chem. Soc., **91**, nr. 8, 1969, p. 2125.
7. JOHNSON, S. L. și RUMON, K. A., J. Amer. Chem. Soc., **87**, nr. 21, 1965, p. 4782.
8. * * * „The Chemistry of Amino Group", Ed. S. Patai, Interscience Publischers, 1968, p. 283.
9. MORGAN, K. J., J. Chem. Soc., 1961, p. 2343.
10. RABIGER, D. J. și JOULLIE, M. M., J. Org. Chem., **29**, 1964, p. 477.
11. BRANCH, R. F., BECKETT, H. H. și COWELL, D. B., Tetrahedron **19**, 1963, p. 401.
12. GUTSCHE, C. D. și VOGES, H. W., J. Org. Chem., **32**, 1967, p. 2685
13. BABICHEV, F. S. și VOLOVENKO, M. YU., Him. Geterotsikl, Soedin. 1975, nr. 10, p. 1005.
14. STEIN, M., MANNA, F. și LOMBARDI, C., J. Hererocycl. Chem., **15**, 1978, p. 1411.
15. CASSITY, R., TAYLOR, L. și WOLF, E. F., J. Org. Chem., **43**, nr. 11, 1978, p. 2886.
16. STEFANA, S. A., LAPALEEV, V. V. și MAMOEV, V. P., Him. Geterotsikl. Soedin, 1981, nr. 7, p. 994.
17. MATEI, S., RUSSU, J. și COLTEA, P., Rev. Roum. Chim.z, **26**, nr. 7 1981, p. 985.
18. * * * „The Tautomerism of Heterocycles", Ed. A. Katritky, Acad., New York, Press, 1976.
19. WALBA, H., STIGALL, D. L. și GOULTS, S. M., J. Org. Chem., **32**, 1967, p. 1954.
20. RALF, L., COPELAND, A. B. și DAY, H. R., J. Amer. Chem· Soc. **65**, 1943, p. 1074.
21. FINCH, N. și GEMENDU, G. W., J. Org. Chem., **35**, 1970, p. 3114

Intrat în redacție: 19.XII.1984

brevete

PROCEDEU PENTRU CONVERSIA AZOTATULUI DE CALCIU LA AZOTAT DE AMONIU

Brevet R.S.R. nr. 83232

Invenția se referă la un procedeu pentru conversia azotatului de calciu la azotat de amoniu și carbonat de calciu, în cadrul procesului de fabricare a îngrășămintelor complexe NPK prin atac nitric, din care rezultă $CaCO_3$, ușor filtrabil și lavabil.

Conform procedeului descris, se aduc în contact, prin alimentare simultană, o soluție saturată, rezultată din dizolvarea în apa de cristalizare a azotatului de calciu tetrahidrat pur sau impurificat cu fluor și o soluție de carbonat-azotat de amoniu, la temperatura de 60—70°C, pînă la *p*H = 7,5, pe o zestre formată din suspensie de $CaCO_3$, în soluție de NH_4NO_3 60%. Raportul de amestec este o parte în greutate suspensie de reacție la o parte în greutate azotat de calciu tetrahidrat. Precipitatul se separă prin filtrare cu viteze variind cu numărul de recirculări ale zestrei, apoi se spală și se usucă iar soluția de azotat de amoniu se valorifică în modul obișnuit.

Procedeul prezintă avantajul unei filtrabilități mărite a suspensiei de $CaCO_3$ în soluție de NH_4NO_3, obținîndu-se în final o bună recuperare a azotatului de amoniu din turta de $CaCO_3$.

Dosar nr. 106253
Data înregistrării: 07.01.1982
Data publicării: 28.02.1984
Solicitant: Institutul de Cercetări Chimice, București
Int. Cl³.: COICl/18
Titular: Combinatul de Îngrășăminte Chimice. — Arad

DOREL RADU

O posibilitate de predicție a unor structuri de polimeri anorganici interesînd starea vitroasă.

II. Tipuri stereochimice de polimeri anorganici

C.Z.: 678.075:541.63

Pe baza unui model referitor la prezența și interconectarea unităților structurale în polimerii anorganici, se prezintă posibilitățile de apariție pentru diverse tipuri de structuri. Se indică particularitățile electronice ale atomilor componenți și tipurile de compuși chimici care pot să apară, rezultatele obținute fiind comparate cu datele experimentale.

On the basis of a model regarding the presence and the interconnection of structural units in inorganic polymeres, some posibilities of existence of different types of structures are presented. Electronic particularities of the component atoms and different kinds of chemical compounds likely to occur are pointed out, the results obtained beeing compared with experimental data.

Представлены возможности появления различных типов структур на основе модели касающейся наличия и взаимосвязи структурных единиц в неорганических полимерах. Указаны электронные особенности составляющих атомов и типы химических соединений, которые могут появиться, причем полученные результаты сравниваются с экспериментальными данными.

Din punctul de vedere al structurii chimice, orice polimer trebuie să fie caracterizat sub trei aspecte [1]:

— din punct de vedere stereochimic, cînd se discută aranjarea relativă a atomilor între ei, ceea ce impune stabilirea tipurilor de unități structurale (merilor) și a modurilor posibile de legare a acestora;

— din punctul de vedere al legăturii chimice ce caracterizează interacțiunile dintre atomi la mică distanță și care dau o măsură a stabilității unităților structurale, precum și a structurii polimere în ansamblu;

— din punctul de vedere al interacțiunilor secundare, acestea înglobînd efecte de interacțiune mai slabe decît legăturile chimice și putîndu-se manifesta între atomii mai depărtați sau între anumite unități structurale și care pot fi de natură van der Waals etc.

1. Formarea și cuplarea unităților structurale

Pentru realizarea legăturilor chimice atomii dispun de orbitali puri sau hibridizați, care participă efectiv la realizarea legăturilor ($O.P$), putînd avea, în funcție de numărul de orbitali exteriori și de numărul de electroni din stratul de valență, și orbitali neparticipanți ($O \cdot N$). Conform cu principiul excuziunii a lui Pauli, trebuie luate în considerare aici legături chimice provenite din următoarele cuplaje simbolice:

$$\mathcal{F}_1 + \mathcal{Q}_1 \rightarrow \mathcal{F} + \mathcal{Q} - \text{legătură covalentă} \qquad (1)$$

$$\mathcal{F}_0 \text{ (sau } \mathcal{F}_2) + \mathcal{Q}_2 \text{ (sau } \mathcal{Q}_0) \rightarrow \mathcal{F} - \mathcal{Q} - \text{legătură coordinativă} \qquad (2)$$

În relațiile (1) și (2) numerele 0, 1 sau 2 desemnează numărul de electroni de pe orbitalii participanți la legătura chimică.

În funcție de locul elementelor din tabelul periodic, se poate prevedea numărul de orbitali puri sau hibridizați ce pot fi utilizați la formarea de legături chimice. Acceptînd caracterul preponderent covalent al legăturilor chimice din cadrul structurilor polimere, numărul și tipul de orbitali deținuți de un atom în stratul exterior duc la stabilirea numărului de coordinare și a tipului de poliedre de coordinare corespunzătoare [1—3].

Tipul de structură polimeră este determinat de elementele din punte care asigură cuplarea unităților structurale între ele. La realizarea legăturilor chimice $\mathcal{F} - \mathcal{Q}$, atît $\mathcal{F}$, cît și $\mathcal{Q}$ pot participa cu orbitali de același fel (ocupați cu 2, 1 sau 0 electroni) sau cu orbitali cu grad diferit de ocupare (0 și 1, 1 și 2, 0 și 2 electroni, respectiv, cu 0,1 și 2 electroni). În continuare notația 0, 1, 2 desemnează existența a trei orbitali participanți pe atom, avînd 0, 1 și 2 electroni, respectiv indicele n precizează că este vorba de electroni neparticipanți.

După realizarea legăturilor chimice între $\mathcal{F}$ și $\mathcal{Q}$ — conform numărului de coordinare al lui $\mathcal{F}$ în raport cu $\mathcal{Q}$ — elementele din punți trebuie să dețină în

Dr. ing. DOREL RADU, Institutul Politehnic—București. Facultatea de Tehnologie Chimică.

Tabelul 1

TIPURI STEREOCHIMICE DE POLIMERI ANORGANICI ÎN FUNCȚIE DE NUMĂRUL DE ORBITALI x AI GRUPELOR $\mathcal{F}$ ȘI y AI GRUPELOR $\mathcal{L}$. $(x \geqslant y)$.

y \ x	2	3	4
2	P.L.	P.L. și P.P.	P.L. P.P. și P.S.
3	—	—	
4	—		

continuare orbitali participanți capabili să formeze noi legături cu $\mathcal{F}$, pentru a se putea realiza o structură polimeră. Pe această bază se prezintă în tabelul 1 posibilitățile de legare a lui $\mathcal{F}$ cu $\mathcal{L}$, fiecare avînd diferite tipuri de orbitali participanți. Se evidențiază în tabel diversele tipuri de polimeri: liniari (lanț; *P.L.*), sub formă de foi (plani; *P.P.*), sau spațiali (*P.S.*).

Pe baza modelului de caracterizare din punct de vedere electronic a unităților structurale și a modurilor lor de interconectare [4] se prezintă tipurile cele mai probabile de polimeri, rezultatele fiind confruntate cu datele experimentale.

2. Polimeri de tipul $\mathcal{F}_2\mathcal{L}_2$

Acestei clase de polimeri îi este specific faptul că atît formatorul $\mathcal{F}$, cît și elementul din punte $\mathcal{L}$ participă la formarea de legături chimice covalente sau coordinative cu cîte 2 orbitali puri sau hibridizați. Dintre schemele posibile de legare a atomilor $\mathcal{F}$ și $\mathcal{L}$ (tabelul 3 din lucrarea [4]) se elimină, ca puțin probabile, din punct de vedere energetic, cele în care nu apar orbitali participanți ocupați cu un singur electron, legăturile chimice exclusiv coordinative fiind mai slabe. În acest sens prezintă interes atomii care au orbitali atomici participanți de tipul 10, 11 și 21. În tabelul 2 se prezintă elementele din tabelul periodic care au o astfel de configurație electronică. Ținînd cont numai de criteriul structurii electronice și în conformitate cu ipotezele enunțate, în cadrul acestei clase pot forma polimeri:

— elementele grupelor II A și II B (în urma unei tranziții unielectronice $s \rightarrow p$) cu elementele grupei VI A (structura orbitalilor: 11 pentru $\mathcal{F}$ și 2n2n11 pentru $\mathcal{L}$);

— elementele grupei VI A între ele — polimeri homo- și heterocatenari — (structura orbitalilor este aceeași 2n2n11);

— elementele grupelor I A și I B cu elementele grupei VII A (structura orbitalilor: 10 pentru $\mathcal{F}$ și 2n2n21 pentru $\mathcal{L}$).

Polimeri ai elementelor din grupele II A și II B și, respectiv, din grupa VI A sînt cunoscuți, în special, sub formă de oxizi. Astfel, în cimentul Sorrel, avînd compoziția $MgCl_2 \cdot nMgO \cdot H_2O$, se regăsesc lanțuri —Mg—O—Mg— [5].

Studiile roentgenografice au evidențiat structuri polimere și pentru HgO și CdO [6]. Tot sub formă de polimeri se regăsesc și BeO și BeS, precum și o serie de compuși de coordinație ai tuturor elementelor din grupele II A și II B.

În grupa VI A se cunosc toți polimerii homocatenari (în afara oxigenului), precum și mulți polimeri heterocatenari, dintre care și unii oxizi de S, Se și Te [5—7].

A fost evidențiată experimental, pe baza metodelor de analiză cu raze X, existența unor polimeri ai elementelor din grupa I B cu elementele din grupa VII A (iod și clor) sau cu radicali CN^- și SCN^- care au un comportament asemănător [5].

În toți acești polimeri heterocatenari este de așteptat ca elementul formator (metalic) să prezinte o hibridi-

Tabelul 2

ELEMENTE CU STRUCTURI ELECTRONICE DE TIPUL $\mathcal{F}$ (2) SAU/ȘI $\mathcal{L}$ (2)

Cod	Structură electronică posibilă	Elemente	Orbitali de legătură	O.N.
20	ns^2np^0	gr. 2 princ.	sp^x	$20_n(p^2)$
	$(n-1)d^{10}ns^2np^0$	gr. 2 sec.	sp^x	$20_n(p^2)$
21	ns^2np^1	gr. 3 princ.	sp^x	$20_n(p^2)$
	$(n-1)d^1s^2$	gr. 3 sec.	ds	$20_n(d^2)$
	ns^2np^5	gr. 7. princ.	$p^2(sp^x)$	$1 \div 2 \cdot 2_n$
10	ns^1np^0	gr. 1 princ.	sp^x	$20_n(p^2)$
	$(n-1)d^{10}ns^1np^0$	gr. 1 sec.	sp^x	$20_n(p^2)$
11	ns^2np^4	gr. 6 princ.	$p^2(sp^x)$	$2 \cdot 2_n$
	$[Ar]3d^24s^2$	Ni	$d^2(d^2s)$	2_n
	ns^2np^0	gr. 2 princ.	sp^x	$2 \cdot 0_n$
	$(n-1)d^{10}ns^2np^0$	gr. 2 sec.	sp^x	$2 \cdot 0_n$
	$[\,](n-1)d^2ns^2$	gr. 4 sec	$d^2(d^2s)$	2_n
	ns^2np^2	gr. 4 princ.	$p^2(sp^x)$	2_n

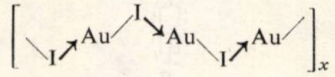
Tabelul 3

ELEMENTE CU STRUCTURĂ ELECTRONICĂ $\mathcal{F}$ (3)

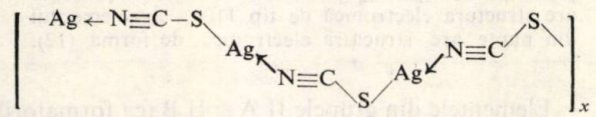
Cod	Structură electronică	Elemente	Orbitali de legătură	O.N.
111	ns^2np^1	gr. III A	sp^x	$(0-1) \cdot 0_n$
	$(n-1)dns^2$	gr. III B	d^2s	0_n
	ns^2np^3	gr. V B	sp^3	2_n
	$(n-1)d^3ns^2$	gr. V B (V, Ta)	d^3s	2_n
	$(n-1)d^7ns^2$	Co, Ir	d^3s	2_n
	$[Kr]\ 4d^85s^1$	Rh	d^2s	—

zare *sp* (deci un unghi de 180° între orbitalii participanți la legături), iar cel din punte o hibridizare probabilă $p^3 \rightarrow sp^3$, deoarece se face simțit efectul orbitalilor neparticipanți care determină o micșorare a unghiului din punte.

Datele experimentale confirmă aceste prezumții teoretice. Astfel, pentru structura AuI se propune următoarea reprezentare:



care evidențiază faptul că una din legăturile chimice se formează cu doi electroni de pe un orbital al iodului, orbitalul participant al Au fiind fără electroni. Analog, se prezintă și structura pentru AgSCN [5]:



în care valoarea de 103,8° a unghiului dintre orbitalii participanți ai sulfului indică o hibridizare intermediară $p^3 \rightarrow sp^3$.

Polimerii heterocatenari ai elementelor din grupa VI A prezintă structuri asemănătoare. Aici se prezintă SeO_2, observîndu-se în acest caz pentru unghiul O—Se—O o valoare de 125°, ceea ce indică o hibridizare de tranziție ($sp \rightarrow sp^2$), explicabilă prin efectul orbitalilor cu electroni neparticipanți ai Se.

În cazul polimerilor unari (homocatenari) formați de elementele din grupa a VI A, în seria S, Se, Te, se înregistrează valori ale unghiurilor dintre orbitalii de legătură a unui atom de circa 108, 105 și, respectiv, 102° [8], fapt de așteptat dacă se ține cont că volumul orbitalilor cu electroni neparticipanți crește, deci crește și efectul repulsiv al acestora asupra orbitalilor de legătură, ceea ce explică această micșorare a unghiurilor. În același sens scade stabilitatea structurilor polimere și se accentuează strictețea condițiilor de obținere.

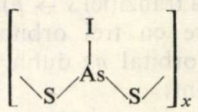
Tabelul 4

ELEMENTE CU STRUCTURĂ ELECTRONICĂ $\mathcal{F}$ (4)

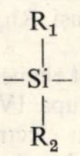
Cod	Structură electronică	Elemente	Orbitali de legătură	O.N.
	ns^2np^0	gr. II A	sp^3	—
	$(n-1)d^{10}ns^2$	gr. II B	sp^x	$(0 \div 2)0_n$
1100	ns^2np^2	gr. IV A	p^2	$2 \cdot 0_n$
	$(n-1)d^2ns^2$	gr. IV B	$d^3s(d^2sp)$	$(0 \div 3)0_n$
	[Ar] $3d^84s^2$	Ni	d^2sp	$2 \cdot 0_n$
	ns^2np^4	gr. VI A	sp^3	—
2211	[Ar] $3d^84s^2$	Ni	d^3s	—
	ns^2np^2	gr. IV A	sp^3	—
	$(n-1)d^2ns^2$	gr. IV B	d^3s	—
1111	[Ar] $3d^84s^2$	Ni	d^2sp	$1 \cdot 0_n$
	[Kr] $4d^75s^1$	Ru	d^3s	$2 \cdot 2_n$

Pînă acum discuția asupra posibilităților de obținere a polimerilor s-a păstrat, avîndu-se în vedere doar două tipuri de atomi. Problema poate fi, însă, extinsă și în cazul cînd un atom ($\mathcal{F}$ sau $\mathcal{Q}$) sau ambii sînt înlocuiți cu grupări de atomi în cadrul cărora unii atomi nu au valența satisfăcută și rămîn cu orbitali care pot participa în continuare la formarea de noi legături.

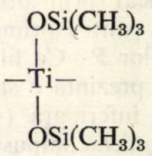
Pentru exemplificare, se ia un compus format din As, S și I, pentru care se pune problema dacă poate sau nu realiza o structură polimeră. Aplicarea premiselor modelului propus este destul de dificilă, deși există doar trei atomi. Dar, dacă se ia în discuție gruparea AsI^{2+} — considerată ca formator — se observă că As rămîne cu doi orbitali *p* ocupați cu cîte un electron formator de tip 11, deci poate participa la formarea de structuri polimere cu S (care este un element $\mathcal{Q}$ tot de tipul 11), fapt confirmat de practică, prin punerea în evidență, pentru un astfel de compus, a unei structuri de tipul [9]:



în care unghiul între orbitalii sulfului participanți la legături chimice este de 100°. În acest context sînt de așteptat polimeri liniari în care unitatea constitutivă să o reprezinte:



sau, de exemplu



etc.

Astfel de substanțe, de mare interes practic, au fost, de altfel, obținute; este vorba de polisiloxani și, respectiv, polititanoxanul [6].

3. Polimeri de tipul $\mathcal{F}_3\mathcal{Q}_3$

În acest caz, formatorul $\mathcal{F}$ participă la formarea de legături chimice cu trei orbitali, iar elementul din punte cu doi. În funcție de gradul de ocupare al acestora cu electroni, în conformitate cu datele din tabelul 4 din lucrarea [4] sînt posibile trei cazuri care satisfac condițiile impuse prin ipoteză. Dintre acestea se exclud, însă, ca mai puțin probabile, cele care desemnează formarea de legături chimice exclusiv coordinative. Astfel, pentru acest tip de polimeri se regăsește o singură structură posibilă pentru $\mathcal{F}$ și $\mathcal{Q}$, și anume: 111 (pentru $\mathcal{F}$) și 11 (pentru $\mathcal{Q}$). (Evident, sînt acceptabile și acelea la care apar în plus orbitali cu electroni neparticipanți, 2n). Elementele care au o structură electronică 11 pe stratul de valență sînt prezentate în tabelul 2, iar cele care pot avea structura

111 se indică în tabelul 3.

Pe baza structurii electronice a atomilor care pot juca rol de formator în polimerii de tip $\mathcal{F}_3\mathcal{Q}_2$ (rolul lui $\mathcal{Q}$ fiind deținut de elementele grupei VI A), se pot face următoarele prezumții:

— elementele din grupa III A participă la legătura chimică cu orbitali hibridizați sp^2 (sau $sp^2 \rightarrow sp^3$), ceea ce conduce la structuri plane și, respectiv, spațiale. Compusul reprezentativ îl constituie B_2O_3 și B_2Se_3 [9];

— elementele din grupa V A pot forma legături chimice cu elementele grupei VI A în care orbitalii participanți să aibă o hibridizare de tip $p^3 \rightarrow sp^3$ ce conduce la structuri spațiale. Este cazul, de exemplu, al polifosfaților, As_2O_3 etc. [9];

— pentru elementele din grupa III B este de prevăzut o hibridizare a orbitalilor de legătură de tipul $d^3 \rightarrow d^2s$, care să fie asigurată de tranziții electronice de tip $ns \rightarrow (n-1)d$. Se cunosc, cu structură tridimensională, oxizi și sulfuri pentru La, Gd, etc. [9];

— elementele din grupa V B, probabil, nu pot forma polimeri de acest tip, deoarece, conform structurii lor electronice, este mai sigură o hibridizare de tip d^3sp (în urma tranziției $s \rightarrow p$), decît participarea la legături chimice cu trei orbitali $(n-1)d$ semiocupați și cu un orbital ns dublu ocupat în rol de orbital neparticipant;

— aceeași concluzie se poate trage și pentru Co și Ir, deși pentru seleniura de cobalt — obținută prin topirea cobaltului cu seleniu — se propune o structură de polimer [5];

— putînd realiza o hibridizare de tip d^2s, Rh poate forma, probabil, compuși Rh_2O_3 cu structură polimeră.

Din tabelul 2 se relevă că atît elementele din grupele II A și II B, cît și cele din grupa IV A pot prezenta doi orbitali ocupați cu cîte un electron, putînd avea rol de punte în cazul polimerilor de tip $\mathcal{F}_3\mathcal{Q}_2$. Acest lucru a fost verificat prin obținerea fosfurilor de Cd, Zn, Hg și Pb, pentru primul compus caracterul covalent al legăturilor P—Cd fiind demonstrat [5, 7]. În grupa IV A, Pb prezintă o stabilitate mai mare în treapta de valență inferioară (+ 2), față de Si, de exemplu, ceea ce explică compusul pe care îl formează cu fosforul.

Ținînd cont că, de exemplu, azotul se poate cupla cu un atom de hidrogen, rămînîndu-i doi orbitali cu cîte un electron, el poate juca, deci, rol de element puntat cu elementele din grupele III A sau V A. Această prezumție se verifică. Astfel, prin încălzirea borazolului pînă la 500°C se obține un polimer de tipul $(BNH)_x$ [6].

4. Polimeri de tipul $\mathcal{F}_4\mathcal{Q}_2$

Conform rezultatelor inserate în tabelul 5 din lucrarea [4], cele mai probabile structuri electronice pentru cuplul $\mathcal{F} - \mathcal{Q}$ sînt: 1100—12, 1111—11 și 2211—01. Toți compușii prezintă, în acest caz, structuri spațiale (polimeri tridimensionali).

4.1. *Polimeri de tipul* $\mathcal{F}_{(1100)} - \mathcal{Q}_{(12)}$

Modul de cuplare în acest caz — în care două din cele patru legături chimice sînt coordinative — se prezintă în figura 1.

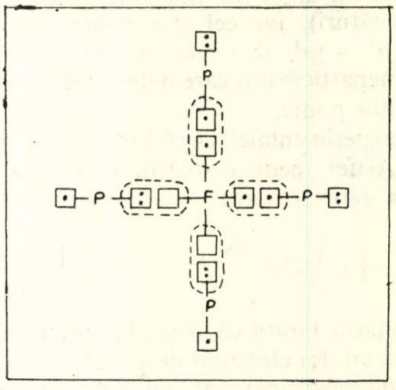


Fig. 1. Schema de principiu a formării unor structuri polimere de tipul $\mathcal{F}_4\mathcal{Q}_2$: F(1100)—P(12); (formatorul are structura electronică de tip 1100, iar elementul din punte are structura electronică de forma (12).

— Elementele din grupele II A și II B (ca formatori) trebuie să formeze, conform tabelului 4, compuși polimeri cu elementele grupei VII A. În coordinarea tetraedrică se regăsesc Be (în BeF_2) și Zn (în $ZnCl_2$). Structuri polimere se recunosc și pentru majoritatea elementelor din grupa a II B cu Cl, Br și I [9].

— Elementele din grupa IV B nu pot forma, probabil, astfel de structuri, deoarece ar trebui să participe la formare de legături chimice cu patru orbitali d^4, dintre care doar doi semiocupați, și ar prezenta în plus o pereche de electroni neparticipanți pe orbitalul ns. Mai sigure sînt în acest caz hibridizările d^3s, și în mai mică măsură, d^2sp. Sînt susceptibile a forma polimeri fluorurile de Ti și Zr [1—3].

— Nichelul, care ar trebui să participe în acest caz cu patru orbitali hibridizați d^2p^2 și un orbital cu electroni neparticipanți, nu poate forma astfel de structuri cu halogeni, deoarece este mai stabilă o hibridizare d^2sp, fiecare orbital fiind ocupat cu un electron.

4.2. *Polimeri de tipul* $\mathcal{F}_{(1111)} - \mathcal{Q}_{(11)}$

— Dintre elementele din grupa IV A, Si formează polimeri tridimensionali cu toate elementele din grupa VI A [9]. Ge prezintă un comportament apropiat de al Si, tendința de a forma astfel de structuri scăzînd de la Si spre Pb.

— Pentru elementele din grupa IV B se cunosc polimeri tridimensionali ai compușilor oxidici, iar pentru Zr afirmația înglobează și sulfura de zirconiu. Aceste elemente participă, probabil, la legăturile chimice cu orbitali d^3s (mai stabilă pentru aceste elemente față de hibridizarea d^2sp).

— Nichelul poate prezenta patru orbitali hibridizați d^2sp care să formeze un polimer, fapt considerat real de unii cercetători [5].

— Ru formează cu oxigenul o structură polimeră, în care, probabil, Ru prezintă patru orbitali participanți hibridizați d^3s, ceea ce determină ca unitatea structurală să fie tetraedrul [5].

4.3. *Polimeri de tipul* $\mathcal{F}_{(2211)} - \mathcal{F}_{(01)}$

În această clasă intră elementele grupei VI A și Ni, care ar trebui să formeze structuri polimere cu elementele din grupele I A și II B. Dar primele ele-

mente nu pot avea N.C. = 4, în raport cu cele din grupele I A şi I B din motive stereochimice.

5. Polimeri de tipul $\mathcal{F}_3\mathcal{Q}_3$, $\mathcal{F}_4\mathcal{Q}_3$, $\mathcal{F}_4\mathcal{Q}_4$

Aceste clase de polimeri sînt tratate împreună, pentru că au o caracteristică comună: pot forma polimeri homo- sau heterocatenari utilizînd 3 sau/şi 4 orbitali, fiecare ocupaţi cu un electron.

Printre polimerii de tip $\mathcal{F}_3\mathcal{Q}_3$ cunoscuţi se menţionează azotura de bor, cu o structură asemănătoare grafitului şi care confirmă hibridizarea sp^2 a celor doi atomi. Azotura de aluminiu are o structură tridimensională. Borul mai formează polimeri cu P, As, iar elementele din grupa III B formează polimeri cu azotul şi borul. Elementele din grupa V A formează polimeri homocatenari, a căror stabilitate scade de sus în jos în grupă, dar şi heterocatenari cu elemente din grupa III A. Borul şi azotul dau cu elementele din grupa V B compuşi polimeri foarte greu fuzibili.

Polimeri de tipul $\mathcal{F}_4\mathcal{Q}_3$ oferă compuşii borului cu carbonul (B_4C_3) cu o structură apropiată de aceea a diamantului şi ai siliciului cu borul, substanţe stabile, cu puncte de topire ridicate, dure. O serie de elemente din grupa III B, printre care La, formează, de asemenea, polimeri spaţiali cu borul şi carbonul, iar cu borul mai dau structuri polimere elementele din grupa IV A, Zr şi Hf, din grupa IV B. Carburi şi boruri dau Nb şi Ta din grupa V B. Azotura de titan are, de asemenea, o structură de polimer [5].

Polimeri de tipul $\mathcal{F}_4\mathcal{Q}_4$ sînt toţi spaţiali, pentru elemente reprezentative hibridizarea fiind sp^3 şi d^3s, pentru cele tranziţionale. Pot să se obţină polimeri homocatenari (C, Si) şi heterocatenari (carbura de titan, de zirconiu, de hafniu şi de siliciu) [5, 6].

6. Concluzii

Abordarea problemei posibilităţilor pe care le au atomii de a forma structuri polimere pe baza structurii lor electronice a oferit o bază teoretică pentru tratarea acestei clase de substanţe, reprezentînd totodată baza de plecare pentru un model de predicţie a unor astfel de compuşi interesînd starea vitroasă.

Pe baza unor ipoteze privind tipurile de orbitali cu care atomii pot participa la formarea de legături chimice, precum şi unor modalităţi de legare a unităţilor structurale specifice numerelor de coordinare 2, 3 şi 4, s-au prezentat clasele de polimeri anorganici care pot apărea, rezultatele verificîndu-se cu date practice de cîte ori a fost posibil.

Probabilitatea mai mică sau mai mare de existenţă a diverselor structuri posibile propuse impune luarea în discuţie a unor factori de stabilitate energetică, aspect ce urmează a fi tratat într-un articol ulterior.

Bibliografie

1. RADU, D., Rev. Chim., (Bucureşti), 33, nr. 8, 1982, p. 726.
2. NEGOIU, D., ,,Tratat de chimie anorganică", I, Ed. Tehnică, Bucureşti, 1972, p. 366.
3. RADU, D., Rev. Chim. (Bucureşti), 33, nr. 4, 1982, p. 343.
4. RADU, D., Rev. Chim., (Bucureşti), 38, nr. 9, 1985, p.
5. KORŞAK, V. V., ,,Progrese în chimia polimerilor; (trad. l. rusă), Ed. Ştiinţifică, Bucureşti, 1968. p. 373.
6. SIMIONESCU, C. şi OPREA, C. V., ,,Tratat de chimia compuşilor macromoleculari", Ed. Didactică şi Pedagogică, Bucureşti, 1973, p. 106.
7. HAIDUC, I., ,,Introducere în chimia ciclurilor anorganice", Ed. Academiei ,Bucureşti, 1960.
8. RAWSON, H., ,,Inorganic Glass-Forming Systems", Academic Press, London, 1967, p. 31.
9. BALTĂ. P. şi BALTĂ, E., ,,Introduction on the Physical Chemistry of Vitreous State", Ed. Academiei R. S. R., Bucureşti şi Abacus Press Tunbridge Wells, Kent, Anglia, 1976, p. 177.

Intrat în redacţie: 24.II.1984

cronică

Al V-lea Simpozion de microbiologie industrială şi biotehnologie (Iaşi, 25—27 octombrie, 1985), organizat sub auspiciile Consiliului Naţional pentru Ştiinţă şi Tehnologie, Ministerului Educaţiei şi Învăţămîntului, Ministerului Industriei Chimice şi Societăţii de Ştiinţe Biologice, se înscrie, prin tematica sa, pe linia valorificării superioare a materiilor prime şi subproduselor agricole şi industriale, în condiţii de consumuri energetice reduse.

Cele 157 de comunicăţi au fost susţinute în cadrul secţiilor de ,,microbiologia şi biotehnologia antibioticelor", ,,microbiologia şi biotehnologia enzimelor", ,,microbiologia şi biotehnologia aminoacizilor", proteinelor, alcaloizilor şi vitaminelor," ,,microbiologia şi biotehnologia produselor alimentare", ,,genetica microorganismelor de uz industrial", precum şi în secţia de ,,microorganisme şi biotehnologii aplicate în industria extractivă, epurarea biologică a apelor reziduale şi biodegradare".

În cadrul simpozionului, tovarăşul Mihail Florescu, ministru secretar de stat la Consiliul Naţional pentru Ştiinţă şi Tehnologie, a prezentat lucrarea ,,Biotehnologia în noua revoluţie ştiinţifică şi tehnică", în care a arătat importanţa deosebită ce se acordă biotehnologiei în ţara noastră, a jalonat sarcinile prioritare care revin acestei ştiinţe în plină afirmare tehnologică şi a precizat domeniul interdisciplinar şi perspectivele industriei biotehnologice în Republica Socialistă România.

Comunicările prezentate pe secţii au demonstrat progresele înregistrate în acest domeniu majoritatea cercetărilor aflîndu-se în fază de industrializare sau de optimizare ,,proces industrial".

Lucrările cu caracter fundamental au reliefat, în mod deosebit, aspectele referitoare la hidroliza enzimatică, imobilizări de celule şi enzime, genetică microbiană ş.a.

Comunicările prezentate de cercetătorii Institutului Central de Chimie s-au bucurat de aprecierea unanimă a auditoriului. Ele au cuprins aspecte referitoare la valorificarea biomasei prin biotehnologie şi bioenergetică, obţinere de enzime, proteine microbiene, alcool-carburanţi, aminoacizi, vitamine, medicamente de biosinteză, precum şi aspecte referitoare la fuziunea protoplaştilor bacterieni şi conservarea microorganismelor de interes industrial.

Modul deosebit de prezentare a comunicărilor şi discuţiile purtate pe marginea acestora demonstrează nivelul superior al şcolii româneşti de biotehnologie.

R. GIURCĂ

IOAN GALAȘIU
RODICA GALASIU

Randamentul de curent și randamentul de energie la fabricarea aluminiului

C.Z.: 66.012.5: 669.71

Se prezintă modul de calcul al relațiilor care dau randamentul de curent și randamentul de energie în cazul preparării electrolitice a aluminiului. Se face o trecere în revistă a parametrilor operaționali care influențează randamentele de curent și de energie și se discută posibilitățile de creștere a randamentului de energie.

The calculation of power and energy efficiencies in aluminum electrowinning is presented. The operation parameters which influence the values of these efficiencies and the possibilities of improving the energy efficiency are discussed.

Представлен метод расчёта соотношений, которые дают выход по току и выход по энергии в случае злектролитического производства алюминия. Приводится обзор операционных параметров, влияющих на выход по току и по энергии и рассматриваются возможности повышения выхода по энергии.

Procedeul Hall—Heroult de obținere a aluminiului are cîteva dezavantaje, dintre care, în ordinea importanței lor, se menționează:

— eficiența energetică este relativ scăzută ($\approx$40%);

— se folosesc materii prime pure și scumpe — alumina și anozii de cărbune;

— costul fabricii de reducere a aluminei este ridicat, datorită unui număr relativ mare de celule de electroliză mici;

— frecvența discontinuităților care au loc în celula de electroliză duce la pierderi de curent și la un preț ridicat, deoarece necesită operații de corectare și implică pierderi de timp;

— viața celulei de electroliză este extrem de sensibilă la orice greșeală operațională;

— celulele de electroliză ridică probleme de poluare a mediului înconjurător.

Unul dintre factorii limitativi în dezvoltarea unei noi industrii îl constituie necesarul de energie. Procedeul Hall — Heroult este un mare consumator de energie și în contextul actualei crize energetice este utilă o discuție despre eficiența lui energetică, atît pentru optimizarea tehnologiei actuale, cît și pentru dezvoltarea unor noi tehnologii.

Energetica procedeului de fabricare a aluminiului

În prezent, pentru producerea aluminiului se folosește ca materie primă, în special, bauxită. Alumina poate fi preparată din bauxită prin mai multe metode, dintre care cea mai utilizată este metoda Bayer.

Dr. chim. IOAN GALASIU și chim. RODICA GALASIU, ICECHIM—București, Centrul de Chimie Fizică.

Pornind de la alumină pură, procesul de reducere poate fi scris:

$$1/2\ Al_2O_3 = Al + 3/4\ O_2 \qquad (1)$$

Legătura chimică dintre aluminiu și oxigen fiind foarte puternică, reducerea necesită o mare cantitate de energie. La 1000°C potențialul termodinamic Gibbs ΔG° pentru această reacție este de 640 kJ/mol. Energia totală necesară este:

$$\Delta H^\circ = \Delta G^\circ + T\Delta S^\circ \qquad (2)$$

ΔS° fiind pozitiv, ΔH° este mai mare decît ΔG° și este de aproximativ 845 kJ/mol la această temperatură [1]. Deci, pentru a produce 1 kg de aluminiu la această temperatură, este nevoie de o cantitate de energie de 8,69 kWh/kg Al. Pentru a se obține energia necesară pentru producerea a 1 kg de aluminiu trebuie avută în vedere și energia consumată pentru încălzirea aluminei.

Dacă însă se folosește un agent reducător, energia necesară reducerii aluminei este mai mică, deoarece oxidul rezultat va avea o entalpie de formare negativă. Dar este imposibil să se realizeze în practică un proces care să decurgă cu randament energetic de 100%. Cantitatea de energie necesară și forma în care este folosită este dependentă de materia primă și de procedeul de reducere ales (electrolitic sau chimic).

Necesarul de energie în procedeul Hall — Heroult

Deși procedeul se utilizează de mulți ani, detaliile reacțiilor chimice implicate nu sînt încă complet cunoscute. Din punct de vedere tehnic, important este faptul că se produce aluminiu la catod, iar la

anod rezultă CO_2 şi o cantitate de CO. Cu toate acestea, din punct de vedere ştiinţific, tehnic şi economic, procedeul este departe de a fi perfect. Randamentul de curent al procedeului este 85—90%, iar randamentul de energie este în jur de 40%.

Reacţia primară în celula de electroliză este:

$$1/2\ Al_2O_{3(diz)} + 3/4\ C_{(s)} = Al(l) + 3/4\ CO_{2(g)} \quad (3)$$

Presupunînd că electrolitul este saturat cu oxid, iar $P_{CO_2} = 1$ at, entalpia acestei reacţii este de circa 550 kJ/mol la 1000°C. Cu alte cuvinte, energia teoretică necesară pentru a produce 1 kg de aluminiu la această temperatură este de 5,64 kWh/kg aluminiu, comparat cu 8,69 kWh/kg aluminiu, cînd nu se foloseşte carbonul ca agent reducător. Deci se realizează o economie de energie electrică pe seama carbonului consumat.

Scăderea randamentului de curent se datoreşte reacţiei:

$$Al(l) + 3/2\ CO_{2(g)} = 1/2\ Al_2O_{3(diz)} + 3/2\ CO_{(g)} \quad (4)$$

unde o fracţie $(1 - x)$ de metal format este reoxidat. Reacţia globală de preparare a aluminiului, ţinînd seama şi de randamentul de curent, este:

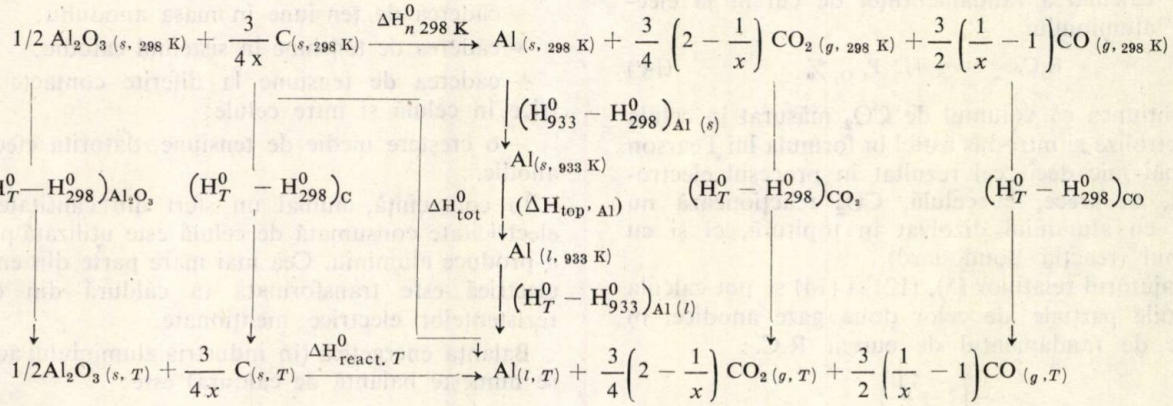
$$\frac{1}{2}Al_2O_3 + \frac{3}{4x}C = Al + \frac{3}{4}\left(2 - \frac{1}{x}\right)CO_2 + \frac{3}{2}\left(\frac{1}{x} - 1\right)CO \quad (5)$$

În continuare, se neglijează reacţia Boudouard, care nu afectează randamentul de curent ci doar consumul de cărbune, şi reacţia de reducere a CO la C.

Deoarece randamentul de curent (R.C.) se exprimă printr-un procent, este valabilă următoarea relaţie:

$$x \cdot 100\% = \text{R.C.} \quad (6)$$

Pentru a obţine expresia corectă a energiei necesare în procesul real, ţinînd seama de randamentul de curent, se ia în consideraţie următorul ciclu termodinamic:



unde ΔH^0_{tot} reprezintă variaţia de entalpie totală de la reactanţii la 298 K la produşii de reacţie la temperatura T, K;

$\Delta H^0_{react.\ T}$ — variaţia de entalpie a reacţiei la temperatura T, K;

H^0 — entalpia componenţilor la temperatura menţionată.

Mărimile menţionate sînt valabile pentru 1 mol de aluminiu.

Deci entalpia necesară pentru 1 mol de aluminiu este:

$$\Delta H^0_{tot} = \Delta H^0_{reac.\ T} + \frac{1}{2}\left(H^0_T - H^0_{298}\right)_{Al_2O_3} + \frac{3}{4x}\left(H^0_T - H^0_{298}\right)_C \quad (7)$$

iar pentru 1 kg de aluminiu:

$$\Delta H^0_{tot} = \frac{1000}{27}\left[\Delta H^0_{reac.\ T} + \frac{1}{2}\left(H^0_T - H^0_{298}\right)_{Al_2O_3} + \frac{3}{4x}\left(H^0_T - H^0_{298}\right)_C\right] \quad (8)$$

La această ecuaţie unii autori mai adaugă un termen care conţine căldura de dizolvare a Al_2O_3 în electrolit, adică entalpia reacţiei:

$$Al_2O_{3(s)} = Al_2O_{3(diz.)}$$

Aşa cum rezultă însă din ciclul termodinamic prezentat şi conform legii lui Hess, acest termen nu intervine în energetica procesului.

Termenii ecuaţiei (7) calculaţi la 977°C (1250 K), în funcţie de x sînt:

$$\Delta H^0_{reac.\ T} = \frac{1}{x}(126{,}0 + 422{,}28x)\ \text{kJ/mol}$$

$$\left(H^0_T - H^0_{298}\right)_{Al_2O_3} = 109{,}73\ \text{kJ/mol}$$

$$\left(H^0_T - H^0_{298}\right)_C\ 17{,}41\ \text{kJ/mol}$$

Înlocuind aceste valori în ecuaţia (7), se obţine entalpia necesară pentru reacţia de reducere a Al_2O_3, în funcţie de randamentul de curent:

$$\Delta H^0_{tot} = \frac{138{,}18}{x} + 477{,}24\ \text{kJ/mol Al} = \frac{1{,}43}{x} + 4{,}91\ \text{kWh/kg Al} \quad (9)$$

Pentru un randament de curent de 100% (x = 1);

$$\Delta H^0_{tot} = 6{,}34\ \text{kWh/kg Al}$$

Se compară această mărime cu valoarea de 5,64 kWh/kg Al, obţinută cînd nu s-a luat în consideraţie energia necesară pentru încălzirea reactanţilor

de la temperatura camerei la temperatura de lucru, 977°C.

Relația dintre randamentul de curent și randamentul de energie

Energia electrică necesară pentru procesul de reducere electrolitică este egală cu variația potențialului termodinamic Gibbs ΔG al reacției din celula de electroliză, luînd în considerare și reacția de scădere a randamentului.

Potențialul termodinamic ΔG al reacției (5) se calculează în felul următor:

$$\Delta G = \Delta G^\circ + RT\ \ln K = \Delta G^\circ + RT\ \ln \frac{P_{CO_2}^{\frac{3}{4}\left(2-\frac{1}{x}\right)} \cdot P_{CO}^{\frac{3}{2}\left(\frac{1}{x}-1\right)}}{a_{Al_2O_3}^{1/2}} \quad (10)$$

unde ΔG° este variația potențialului termodinamic al lui Gibbs cînd fiecare specie chimică este considerată în starea standard.

$$\Delta G^\circ = \frac{3}{4}\left(2-\frac{1}{x}\right)\Delta G^0_{CO_2} + \frac{3}{2}\left(\frac{1}{x}-1\right)\Delta G^0_{CO} - \frac{1}{2}\Delta G^0_{Al_2O_3} \quad (11)$$

Pe de altă parte, deoarece celula de electroliză operează la presiunea de 1 at:

$$P = P_{CO_2} + P_{CO} = X_{CO_2} P + X_{CO} P = 1 \quad (12)$$

Calculînd din ecuația (5) fracția molară a CO și introducînd-o în ecuația de mai sus, rezultă:

$$1 = P_{CO_2} + \frac{\frac{3}{2}\left(\frac{1}{x}-1\right)}{\frac{3}{4x}} \quad (13)$$

de unde:

$$x = 1/2P_{CO_2} + 1/2 \quad (14)$$

care, de fapt, este formula Pearson — Waddington pentru calcularea randamentului de curent la electroliza aluminiului

$$R.C. = 50 + 1/2\ P_{CO_2}\% \quad (14')$$

cu mențiunea că volumul de CO_2 măsurat în celula de electroliză și introdus astfel în formula lui Pearson este mai mic decît cel rezultat în procesul electrochimic, deoarece, în celulă, CO_2 reacționează nu numai cu aluminiul dizolvat în topitură, ci și cu carbonul (reacția Boudouard).

Cu ajutorul relațiilor (5), (12) și (14) se pot calcula presiunile parțiale ale celor două gaze anodice, în funcție de randamentul de curent R.C.:

$$P_{CO_2} = \frac{\frac{3}{4}\left(2-\frac{1}{x}\right)}{\frac{3}{4x}} = 2x - 1 \quad (15)$$

$$P_{CO} = \frac{\frac{3}{2}\left(\frac{1}{x}-1\right)}{\frac{3}{4x}} = 2(1-x) \quad (16)$$

Cu ajutorul acestor valori, se poate calcula ln K, din relația (10):

$$\ln K = \frac{3}{4}\left(2-\frac{1}{x}\right)\ln(2x-1) + \frac{3}{2}\left(\frac{1}{x}-1\right)\ln 2(1-x) - \frac{1}{2}\ln a_{Al_2O_3} \quad (17)$$

ținînd seama și de relația:

$$\Delta G = -nFV_{rev} \quad (18)$$

și introducînd în relațiile (11) și (17) valorile numerice ale mărimilor respective luate din tabele [2], se obține:

$$V_{rev} = 1{,}307 - \frac{0{,}125}{x} \quad (19)$$

relație valabilă la temperatura de 977°C (1250 K).

Energia totală necesară este, deci:

$$\Delta H = \Delta G + T\Delta S \quad (20)$$

Cu alte cuvinte, celula s-ar răci dacă i s-ar da doar cantitatea de energie ΔG necesară în procesul de reducere electrolitică a aluminiului. Cum reacția trebuie să se desfășoare izoterm, va fi necesară o cantitate de energie electrică egală cu ΔH, nu cu ΔG.

Energia totală necesară celulei de electroliză va fi:

$$E_{total} = \frac{1}{x} nFV_{celulă} \quad (21)$$

Tensiunea la bornele celulei V_{celula} este, de obicei, 4—5 V. Această tensiune este mult mai mare decît potențialul reversibil, calculat (19), care la un randament de curent de R.C. = 90% are o valoare de aproximativ 1,17V. Diferența dintre tensiunea la bornele celulei V_{celula} și potențialul reversibil V_{rev} este dată de:

— supratensiunea, în principal anodică, 0,5—0,6 V;

— căderea de tensiune în baia de electroliză, datorită rezistenței ohmice a electrolitului, de circa 1,5 V;

— căderea de tensiune în masa anodului;

— căderea de tensiune în sistemul catodic;

— căderea de tensiune la diferite contacte electrice în celulă și între celule;

— o creștere medie de tensiune, datorită efectului anodic.

În consecință, numai un sfert din cantitatea de electricitate consumată de celulă este utilizată pentru a produce aluminiu. Cea mai mare parte din energia electrică este transformată în căldură din cauza rezistențelor electrice menționate.

Balanța energetică (în industria aluminiului aceasta se numește balanță de căldură) este:

$$E_{tot} = \Delta G + E_{ohmic} = \Delta H_{tot} - T\Delta S + E_{ohmic} \quad (22)$$

unde E_{chmic} este cantitatea de căldură degajată datorită rezistențelor electrice din celula de electroliză.

Diferența de energie:

$$E_{tot} - \Delta H_{tot} = E_{ohmic} - T\Delta S = Q \quad (23)$$

se disipă sub formă de căldură, în felul acesta menţinînd temperatura celulei constantă.

Balanţa energetică este menţinută între rezistenţele electrice din celulă şi izolaţia termică a celulei, astfel ca temperatura electrolitului să se menţină între limite acceptabile.

Randamentul de energie

Randamentul de energie (R.E.) se defineşte ca un raport între entalpia totală de reacţie şi energia totală consumată de celulă. Aşa cum s-a arătat în relaţia (7), entalpia totală de reacţie reprezintă suma dintre entalpia de reacţie $\Delta H_{reac,\,T}$ la temperatura T şi energia necesară pentru a încălzi materiile prime de la 298 K la temperatura T de reacţie.

$$R.E. = \frac{H^0_{tot}}{E_{tot}} = \tag{24}$$

$$= \frac{\Delta H^0_{reac.\,T} + \frac{1}{2}\left(H^0_T - H^0_{298}\right)_{Al_2O_3} + \frac{3}{4x}\left(H^0_T - H^0_{298}\right)_C}{\frac{1}{x} nFV_{celulă}}$$

Înlocuind termenii din ecuaţia (24) cu valorile numerice respective, se obţine expresia randamentului de energie în funcţie de randamentul de curent x şi de tensiunea la bornele celulei $V_{celulă}$:

$$R.E. = \frac{0{,}481 + 1{,}65\,x}{V_{celulă}} \tag{25}$$

Considerînd un randament de curent de 90% (x = 0,9) şi o tensiune la bornele celulei de 4,5 V se obţine un randament de energie de pînă la 43,7%.

Posibilităţi de creştere a randamentului de energie

Valoarea scăzută a randamentului de energie la fabricarea aluminiului poate fi ameliorată, fie prin mărirea randamentului de curent R.C., fie prin micşorarea potenţialului la bornele celulei. Aşa cum s-a arătat, partea cea mai importantă din potenţialul de la bornele celulei o reprezintă căderea ohmică de tensiune. Deoarece celula se autoîntreţine din punct de vedere termic, trebuie menţinută o balanţă delicată între energia totală intrată în celulă, lucrul chimic necesar în procesul de reducere şi pierderile de căldură. Într-o oarecare măsură, această balanţă poate fi reglată cu ajutorul crustei de electrolit depusă pe pereţii celulei. Dacă, dintr-un motiv oarecare, temperatura în celula de electroliză creşte, crusta este parţial topită, pierderile de căldură devin mai mari şi temperatura scade din nou. Deoarece în mod normal topitura este în permanent contact cu crusta, temperatura băii de electroliză va fi determinată de temperatura la care electrolitul începe să cristalizeze.

O creştere a randamentului de curent este avantajoasă, chiar şi numai pentru faptul că se măreşte productivitatea celulei, fără investiţii suplimentare. În tabelul 1 sînt menţionaţi cîţiva parametri care influenţează, fie randamentul de curent, fie potenţialul la bornele celulei, fie pe amîndouă.

Tabelul 1

EFECTUL UNOR PARAMETRI OPERAŢIONALI ASUPRA RANDAMENTULUI DE CURENT ŞI ASUPRA POTENŢIALULUI LA BORNELE CELULEI DE FABRICARE A ALUMINIULUI

	R.C.	$V_{celulă}$
Temperatura	+	+
Compoziţia băii	+	+
Densitatea de curent	+	+
Distanţa interpolară	+	+
Căderi ohmice de tensiune	0	+
Supratensiunea	0	+

0: nu are efect; +: are efect

Influenţa parametrilor electrolizei asupra randamentelor de curent şi de energie

Într-o lucrare recentă, Grjotheim şi colaboratorii [3] au studiat corelaţia între R.C. şi parametrii: temperatura băii, excesul de AlF_3 din baie, înălţimea metalului şi a băii, vîrsta celulei, într-o celulă industrială de fabricare a aluminiului şi au găsit următoarea relaţie între parametrii menţionaţi:

$$R.C. = -0{,}1388\ t°C + 0{,}59\,X_{AlF_3} + \\ + 58{,}9\ \sin(3h) - 0{,}032\ a + 163{,}7 \tag{26}$$

unde:

$t°C$ este temperatura de lucru;
X_{AlF_3} — % exces de AlF_3 în baie;
h — înălţimea metalului în baie;
a — vîrsta celulei în luni.

Coeficientul de corelaţie al acestei ecuaţii este 0,70, destul de mic, dar explicabil, avînd în vedere că aceeaşi relaţie face legătura între mai mulţi parametri.

Temperatura băii

Influenţa temperaturii băii este prezentată în figura 1 pentru celule de laborator [4—9] şi în figura 2 pentru celulele industriale [10—16]. În general,

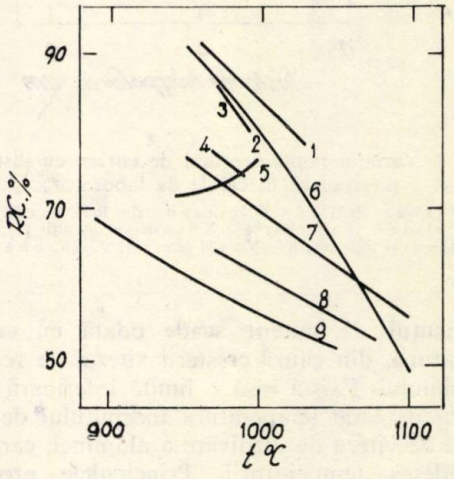


Fig. 1. Variaţia randamentului de curent cu temperatura în celule de laborator:
1 — Gjerstad şi Richards [4]; *2, 3* şi *4* — Mc Minn [5]; *5* — Schlain şi alţii [6]; *6* — Abramov şi alţii [7]; *7* — Vasiliev [7]; *8* — Szeker [8]; *9* — Fellner şi alţii [9].

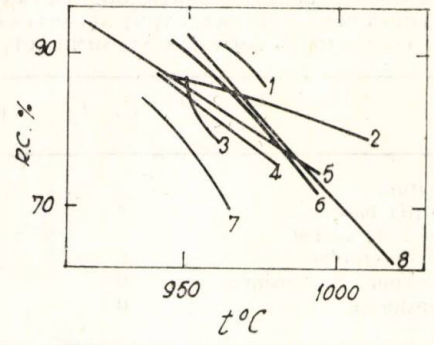


Fig. 2. Variația randamentului de curent cu temperatura în celule industriale:

1 — Wittner [10]; *2* — Schmitt [11]; *3* — Belyaev și alții [12]; *4* — Forsblom și Sandler [13]; *5* — Tverdovski [14]; *6* — Abramov și alții [7]; *7* — Orman și Lach [15]; *8* — Saakyan [16].

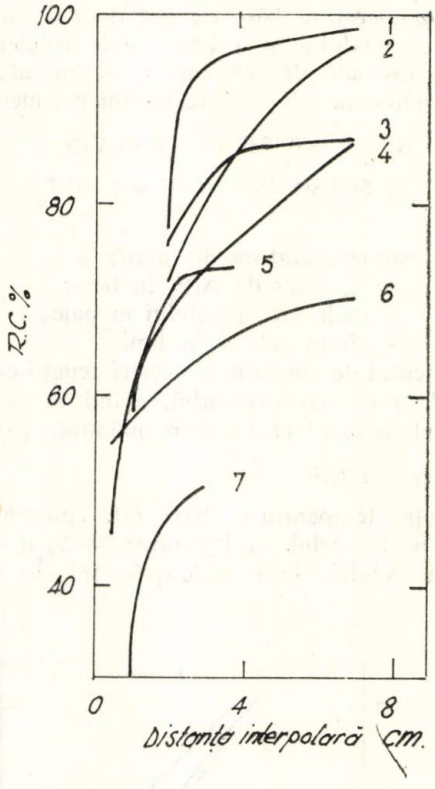


Fig. 3. Variația randamentului de curent cu distanța interpolară în celule de laborator:

1 — Ferber [17]; *2* — Gjerstad și Richards [4]; *3* — Fellner și alții [9]; *4* — Abramov și alții [7]; *5* — Schlain și alții [6]; *6* — Vasiliev [7]; *7* — Szeker [8].

randamentul de curent scade odată cu creșterea temperaturii, din cauza creșterii vitezei de reoxidare a aluminiului. Există însă o limită inferioară a temperaturii dată de temperatura începutului de cristalizare și de viteza de dizolvare a aluminei, care scade cu scăderea temperaturii. Principalele proprietăți fizico-chimice ale electrolitului, cum sînt: viscozitatea, densitatea, tensiunea superficială, tensiunea interfacială, conductibilitatea electrică sînt, de asemenea, influențate de temperatură. Probabil că există o temperatură optimă de lucru pentru fiecare compoziție de baie și tip de celulă. Pentru a obține o scădere a temperaturii de lucru, compoziția băii trebuie modificată, în primul rînd în sensul reducerii temperaturii începutului de cristalizare. O schimbare în compoziția băii va duce și la o schimbare a conductibilității ei electrice. O mărire a conductibilității înseamnă o scădere a căderii ohmice de tensiune în baie, ceea ce înseamnă o micșorare a tensiunii la bornele celulei. Acestea vor influența pozitiv atît randamentul de curent cît și randamentul de energie.

Distanța interpolară

Influența distanței interpolare asupra randamentului de curent este prezentată în figurile 3 și 4 pentru celulele de laborator [4, 6—9, 17] și, respectiv, industriale [11, 18—20]. Randamentul de curent crește cu distanța interpolară. Dar, odată cu distanța interpolară crește și potențialul la bornele celulei deoarece crește căderea ohmică de tensiune în baie. Aceste două mărimi exercită efecte contrarii asupra randamentului de energie. După cum se vede din figurile 3 și 4, creșterea randamentului de curent cu distanța interpolară este limitată.

Această tendință arată că transportul de aluminiu spre anod nu este etapa determinantă de viteză pentru reacția de reoxidare a aluminiului; probabil trebuie căutate alte mecanisme care să explice acest fapt.

Densitatea de curent

Efectul densității de curent este mai complex. Se presupune că o mărire a densității de curent are un efect pozitiv asupra randamentului de curent, deoarece viteza de formare a metalului crește în timp ce viteza lui de reoxidare rămîne neschimbată. În general, acest lucru se confirmă în celulele de laborator [6—8, 21—25], așa cum se vede în figura 5. Însă măsurătorile făcute în celule industriale de Wittner [26] au arătat un efect invers, și anume, o scădere a randamentului de curent la creșterea densității de curent. De asemenea, așa cum rezultă din tabelul 2, Grjotheim și colaboratorii [3] au făcut

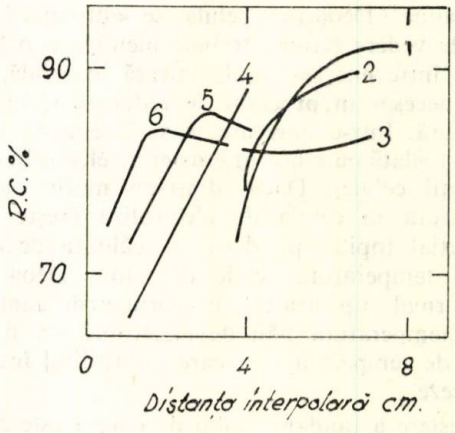


Fig. 4. Variația randamentului de curent cu distanța interpolară în celule industriale:

1 — Wleugel și Böckman [18]; *2* — Molnar [19]; *3* — Schmitt [11]; *4*, *5* și *6* — Pruvot [20].

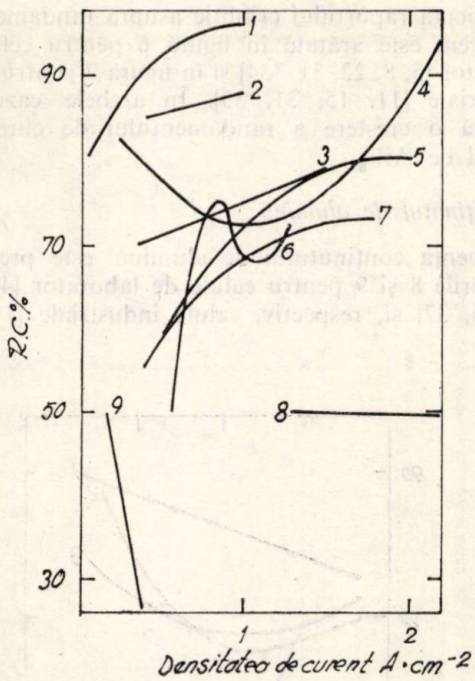


Fig. 5. Variația randamentului de curent cu densitatea anodică de curent în celule de laborator:
1 — Drossbach [21]; *2* — Thonstad [22]; *3* — Schlain și alții [6]; *4* — Abramov și alții [7]; *5* — Vasiliev [7]; *6* — Antipin și Niderkorn [23]; *7* — Niderkorn și Belyaev [24]; *8* — Szeker [8]; *9* — Niderkorn [25]

măsurători pe 20 de celule industriale și au găsit că randamentul de curent scade cu creșterea densității de curent. Așa cum rezultă din tabelul 2, efectul este mic, dar negativ. Discrepanța dintre rezultatele obținute pe celulele de laborator și celulele industriale ar putea fi explicată astfel:

— în celulele industriale, pentru a menține temperatura constantă la scăderea densității de curent, se mărește distanța interpolară. Aceasta micșorează viteza reacției de reoxidare a aluminiului, principala cauză a micșorării randamentului de curent;

— în celulele de laborator se poate mări densitatea de curent, fără a modifica temperatura sau distanța interpolară. Pe de altă parte, Thonstad și Solbu [27] au arătat că etapa determinantă de viteză pentru reacția de reoxidare a aluminiului este dizolvarea metalului în electrolit. Aceasta înseamnă că viteza reacției de reoxidare a aluminiului rămîne constantă, la temperatură constantă și o compoziție a băii constante, în timp ce cantitatea de metal depus crește cu intensitatea de curent. Efectul net îl constituie o creștere a randamentului de curent odată cu densitatea de curent în celulele de laborator, cînd distanța interpolară este menținută constantă.

Compoziția băii

Alegerea compoziției optime a electrolitului pentru fabricarea aluminiului este una din rezervele principale ale măririi randamentului de curent și de energie, cu atît mai mult cu cît pentru realizarea ei sînt necesare doar investiții neînsemnate.

Tabelul 2

VARIAȚIA RANDAMENTULUI DE CURENT CU DENSITATEA DE CURENT ÎN CELULE INDUSTRIALE, DUPĂ GRJOTHEIM [3]

Distanța interpolară, cm	Densitatea de curent, A/cm²	R.C., %
6,7	0,66	91,6
6,3	0,72	89,4
5,6	0,79	89,0

Un electrolit optim trebuie să aibă, în primul rînd, o temperatură de topire cît mai scăzută. Acest lucru se obține relativ simplu, adăugînd în criolit diverse săruri capabile să coboare punctul de topire a amestecului. Totuși, acest lucru nu este suficient și, din practică, se știe că sînt eficiente acele adaosuri care îi măresc și conductibilitatea electrică, micșorînd căderea ohmică de tensiune în electrolit și mărind randamentul de energie.

Dar conductibilitatea electrică a spațiului dintre electrozi depinde nu numai de conductibilitatea electrică a topiturii, ci și de cantitatea de gaze care se găsesc în topitură. Conform calculelor [28], în electrolizoarele de putere medie, cantitatea de gaz din electrolit reprezintă 20—30% din volumul dintre electrozi. Este evident că prezența în electrolit a unei astfel de cantități de material gazos mărește căderea de tensiune pe porțiunea anod—catod. Odată cu mărirea puterii celulelor de electroliză, influența cantității de gaz dintre electrozi asupra mersului electrolizei devine tot mai importantă. După unii autori [29], căderea de tensiune suplimentară datorată umplerii cu gaz este de 150—300 mV. Aceasta se traduce printr-o pierdere de curent pe o serie de electroliză de circa 10 kA. Cantitatea de gaz din electrolit depinde, pe de o parte, de intensitatea curentului de electroliză, iar pe de altă parte, de viteza de îndepărtare a gazelor din spațiul anodic. Conform legii lui Stocks, cu cît este mai mică viscozitatea topiturii, cu atît este mai mare viteza degajării bulelor de gaz de sub anod. Într-adevăr, măsurătorile efectuate în celule industriale de fabricare a aluminiului [28] au arătat că prin adăugarea în electrolit a 2—3% $MgCl_2$ se micșorează viscozitatea topiturii, se ușurează degajarea gazelor rezultate la electroliză și, deci, crește conductibilitatea electrică a topiturii. În felul acesta, s-a putut mări intensitatea curentului cu 10%. Dar sînt posibile cazuri în care un anumit adaos influențează pozitiv unele proprietăți și negativ altele. Astfel, MgF_2 micșorează temperatura de topire, dar influențează negativ conductibilitatea electrică și viscozitatea topiturii; $MgCl_2$ are o influență favorabilă asupra temperaturii de topire și asupra viscozității, dar scade conductibilitatea electrică; LiF are o influență pozitivă asupra caracteristicilor fizico-chimice ale topiturii, dar favorizează apariția efectului anodic, [30] etc.

Densitatea electrolitului și tensiunea interfacială au o mare importanță în procesul de separare a metalului și, deci, influențează foarte mult randamentul de curent. Numai o diferență mare de densitate și o tensiune interfacială metal—topitură ridicată asigură o separare bună a metalului și, respectiv,

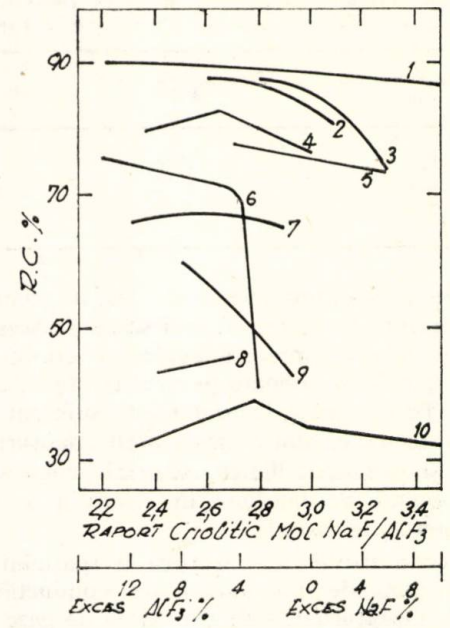


Fig. 6. Variația randamentului de curent cu raportul criolitic în celule de laborator.

1 — Thonstad [22]; *2*, *3* și *5* — Mc Minn [5]; *4* — Szeker [8]; *6* — Belyaev și alții [31]; *7* — Balazs și Belyaev [32]; *8* — Chu-Yanyan și Belyaev [33]; *9* — Sokolov și Belyaev [34]; *10* — Abramov și alții [7].

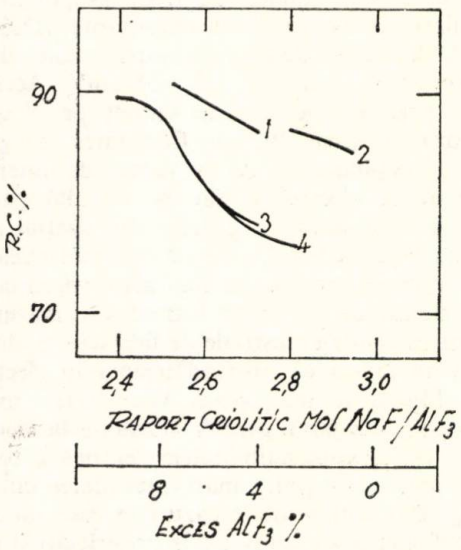


Fig. 7. Variația randamentului de curent cu raportul criolitic în celule industriale.

1 — Matsuo [35]; *2* — Orman și Lach [15]; *3* — Belyaev și alții [31]; *4* — Schmitt [11].

o viteză mică de dizolvare a lui. În alegerea compoziției optime a electrolitului, este necesar să se ia în considerare însușirea tehnologică cea mai importantă a acestuia, solubilitatea și viteza de dizolvare a aluminei în el. Din acest punct de vedere, cantitatea de adaosuri în electrolit se pare că nu trebuie să depășească 10%. De asemenea, adaosul respectiv nu trebuie să impurifice aluminiul rezultat la electroliză.

Raportul criolitic

Influența raportului criolitic asupra randamentului de curent este arătată în figura 6 pentru celule de laborator [5, 8, 22, 31—34] și în figura 7 pentru celule industriale [11, 15, 31, 35]. În ambele cazuri se observă o creștere a randamentului de curent cu excesul de AlF_3.

Conținutul de alumină

Influența conținutului de alumină este prezentat în figurile 8 și 9 pentru celule de laborator [4, 7, 8, 32, 36, 37] și, respectiv, celule industriale [11, 13].

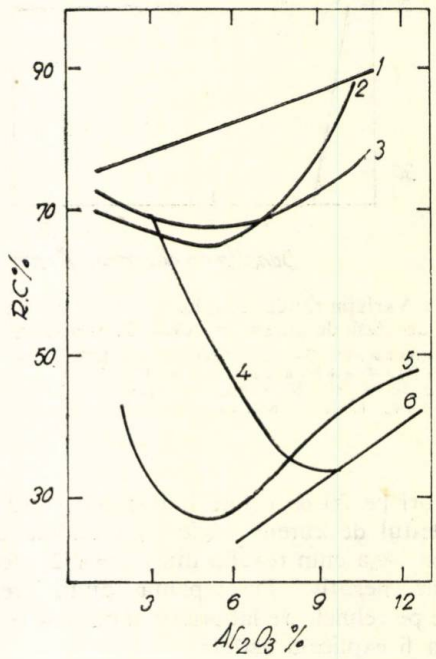


Fig. 8. Variația randamentului de curent cu conținutul de alumină în celule de laborator:

1 — Gjerstad și Richards [4]; *4* — Balazs și Belyaev [32]; *3* — Grjotheim și alții [36]; *4* — Belyaev și Firsanova [37]; *5* — Szeker [8]; Abramov și alții [7]

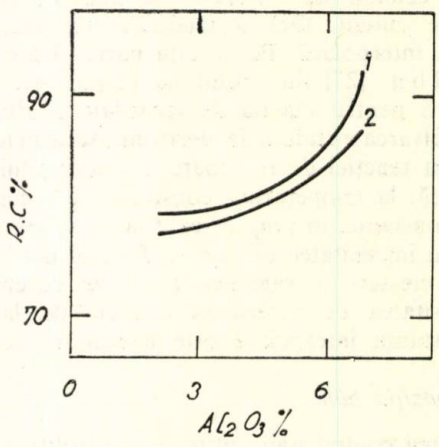


Fig. 9. Variația randamentului de curent cu conținutul de alumină în celule industriale.

1 — Forsblom și Sandler [13]; *2* — Schmitt [11].

Tabelul 3

EFECTUL DIFERITELOR ADAOSURI ASUPRA RANDAMENTULUI DE CURENT MĂSURAT ȘI CORECTAT DE GRJOTHEIM [3] CU AJUTORUL ECUAȚIEI (26)

Indicații bibliografice	Sarea	Cantitatea adăugată, %	Scăderea de temperatură, °C	Variația R.C., %	
				măsurat	calculat
Belyaev [41]	CaF_2	8,7	10	1,2	−0,5
Lewis [42]	LiF	5,0	13	0,8	−1,4
Lewis [42]	LiF	5,0	16	3,0	+0,3
Dvinin și Scherbakov [43]	LiF	2,5	26	3,0	−1,4
Wendt [44]	LiF	2,7	17	1,5	−1,4
Wendt [44]	LiF	3,1	22	0,5	−3,2
Belyaev [41]	NaCl	10,0	20	−1,0	−4,4
Dzierva [45]	NaCl	5,0	16	2,3	−0,3

În ambele cazuri, dependența este neliniară. După Grjotheim [36], minimul observat pentru randamentul de curent la 5% Al_2O_3 este deplasat spre un conținut mai mare de Al_2O_3 cînd se adaugă CaF_2 și spre un conținut mai mic de Al_2O_3 cînd se adaugă LiF.

Așa cum s-a menționat, căldura de dizolvare a aluminei în electrolit nu contribuie la balanța energetică a procesului. Totuși, face să scadă temperatura electrolitului în timpul adăugării oxidului. Entalpia integrală și parțială de dizolvare a fost măsurată de Holm [38] și, mai recent, de Phan Xuan [39]. Holm a calculat, de asemenea, scăderea de temperatură în celulă, determinată de adăugarea de alumină în baie. La o concentrație de 2% Al_2O_3 în electrolit, căldura parțială de dizolvare este, după Holm, de 190 kJ/mol. Aceasta înseamnă că dizolvarea unei cantități mici de alumină într-o topitură de criolit — alumină conținînd 2% Al_2O_3 necesită o cantitate de căldură de 190 kJ/mol. Căldura parțială de dizolvare descrește cu creșterea concentrației de Al_2O_3 în electrolit. La 10% Al_2O_3, aceasta este de 84 kJ/mol. Acest fapt trebuie luat în considerare cînd se calculează efectul adăugării unei cantități mari de alumină în criolit.

Rezultatul calculelor și al unor măsurători în celula de electroliză arată că scăderea de temperatură în timpul alimentării cu alumină este de 8—30°C. depinzînd de cantitățile de electrolit, de metal și de alumină adăugate. De asemenea, în timpul efectului anodic, fenomen care se produce din cauza scăderii concentrației de alumină în electrolit, temperatura băii poate să urce pînă la 1 100°C. Aceasta arată că alimentarea cu alumină provoacă fluctuații considerabile de temperatură în celulă, care provoacă modificări importante ale proprietăților fizico-chimice ale electrolitului și ale randamentului de curent. Aceste fluctuații ar putea fi evitate printr-o alimentare continuă cu alumină.

Diferite adaosuri

În ciuda numeroaselor încercări de determinare a influențelor diferitelor adaosuri de săruri în topitură asupra randamentului de curent, numărul lucrărilor publicate este încă destul de mic. Cei mai utilizați aditivi au fost MgF_2, CaF_2, NaCl și LiF. Rezultatele obținute pentru celulele de laborator [8, 9, 33, 40] sînt redate în figura 10.

În general, adăugarea unei sări provoacă o scădere a temperaturii băii în celulele industriale, din cauza creșterii conductibilității electrice a topiturii. Această scădere de temperatură, a fost, în general, subestimată în interpretarea rezultatelor. Pentru a vedea care este influența doar a adăugării sării respective, trebuie făcută corecția de temperatură cu ajutorul ecuației (26). Rezultatele adăugării sărurilor respective asupra randamentului de curent în celulele industriale sînt redate în tabelul 3. Acest tabel demonstrează efectul important al scăderii temperaturii asupra randamentului de curent. Dacă se face însă corecția de temperatură, se observă că efectul net al adăugării sării este predominant negativ.

În general, proprietățile fizico-chimice ale topiturii se modifică prin adăugarea unor săruri. Grjotheim și colaboratorii [3] au încercat o evaluare calitativă a corelațiilor care există între randamentul de curent și aceste efecte. Cea mai semnificativă corelație au găsit-o între randamentul de curent și tensiunea interfacială. Astfel, randamentul de curent crește odată cu creșterea tensiunii interfaciale. Acest efect poate fi atribuit scăderii vitezei reacției de reoxidare a aluminiului, datorită micșorării transportului de metal

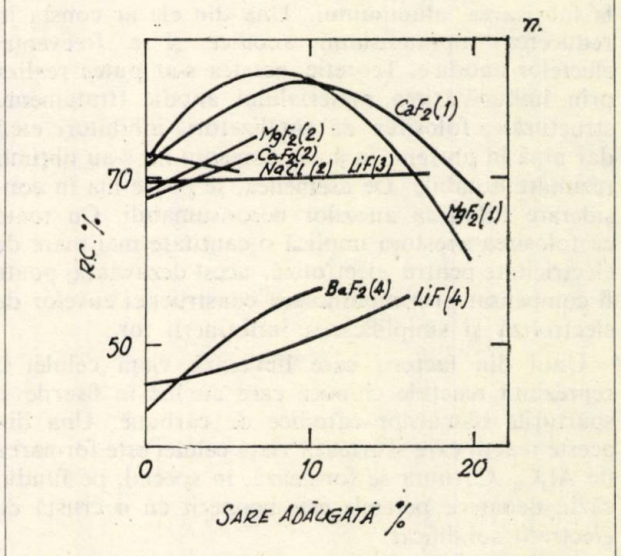


Fig. 10. Variația randamentului de curent cu adaosurile de diverse săruri în celule de laborator.
1 — Szeker [8]; *2* — Fellner și alții [9]; *3* — Grjotheim și alții [40]; *4* — Chu-Yanyan și Belyaev [33].

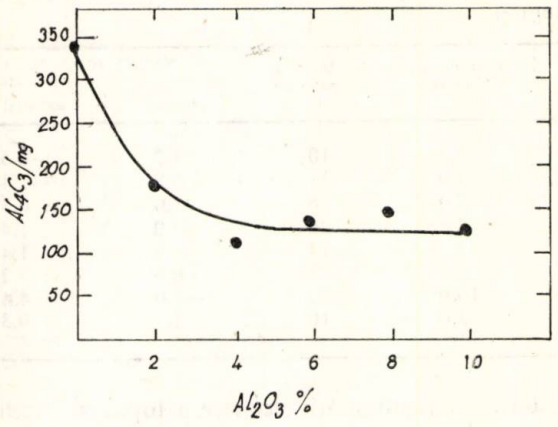


Fig. 11. Efectul concentrației de alumină în criolit topit asupra reacției dintre aluminiu lichid și grafit la 1 050°C; timp de reacție = 4 h.

prin stratul superficial. Efectul pozitiv foarte marcant al adăugării de AlF_3 asupra randamentului de curent poate fi explicat prin creșterea importantă a tensiunii interfaciale.

Variația cu temperatura a tensiunii interfaciale în acest sistem nu a fost încă măsurată. Totuși, se poate presupune că tensiunea interfacială scade cu creșterea temperaturii. O dată cu creșterea temperaturii, deci, scade tensiunea interfacială, crește cantitatea de metal care se dizolvă în topitură, crește viteza de reoxidare a aluminiului și scade randamentul de curent.

Posibilități de creștere a randamentului de energie

Pe lîngă cele discutate cu privire la influența parametrilor operaționali ai cuvei de electroliză asupra randamentelor de curent și de energie, mai există și alte posibilități de mărire a randamentului de energie la fabricarea aluminiului. Una din ele ar consta în reducerea supratensiunii anodice și a frecvenței efectelor anodice. Teoretic, acestea s-ar putea realiza prin îmbunătățirea materialului anodic (tratamente structurale, folosirea de catalizatori, inhibitori etc.) dar pînă în prezent, în acest domeniu nu s-au obținut rezultate notabile. De asemenea, se poate lua în considerare folosirea anozilor neconsumabili. Cu toate că folosirea acestora implică o cantitate mai mare de electricitate pentru electroliză, acest dezavantaj poate fi compensat prin modificarea construcției cuvelor de electroliză și simplificarea întreținerii lor.

Unul din factorii care limitează viața celulei îl reprezintă reacțiile chimice care au loc în fisurile și spărturile blocurilor catodice de cărbune. Una din aceste reacții care scurtează viața celulei este formarea de Al_4C_3. Carbura se formează, în special, pe fundul căzii, deoarece peretele este acoperit cu o crustă de electrolit solidificat.

Din punct de vedere termodinamic, Al_4C_3 ar trebui să se formeze ușor prin reacția între elemente la 1 000°C:

$$4\ Al + 3\ C = Al_4C_3 \qquad (27)$$

deoarece potențialul termodinamic al lui Gibbs este — 170 kJ/mol. În ciuda acestei previziuni, se știe că aluminiul lichid și grafitul pot rămîne în contact vreme îndelungată, fără să reacționeze. Acest fapt se poate datora formării unui film de oxid la suprafața metalului, care face ca viteza reacției (27) să fie dependentă de difuziunea prin stratul de oxid [46]. Dacă însă stratul de oxid se dizolvă în criolit topit, aluminiul și carbonul reacționează mult mai rapid [47].

Grjotheim și colaboratorii [48] au găsit că formarea Al_4C_3 în prezență de topitură criolit — alumină este dependentă de conținutul de Al_2O_3 din topitură, așa cum se observă în figura 11. În intervalul de concentrații 0—4% Al_2O_3, viteza de formare a carburii descrește cu conținutul de Al_2O_3. Aceste rezultate constituie un motiv în plus pentru care electrolitul nu trebuie lăsat să sărăcească în Al_2O_3. De asemenea, se vede că o variație mică în conținutul de Al_2O_3 are o influență foarte mare asupra vitezei de formare a Al_4C_3. Deci e posibil să se limiteze această reacție care micșorează viața celulei și mărește rezistența electrică a catodului. De asemenea, s-ar putea alege un material catodic care să nu dea această reacție.

Cîmpul magnetic deosebit de intens din celulele de electroliză provoacă mișcări periodice ale masei de metal topit și agitații ale electrolitului, deci provoacă o mărire a cantității de aluminiu dizolvat în topitură. Reducerea acestui cîmp magnetic va fi, probabil, una din îmbunătățirile importante care se vor aduce în viitor construcției cuvelor de electroliză.

Cărbunele nu este total inactiv față de topitura folosită la electroliză. Din această cauză, regimul termic al celulei este condus în așa fel încît pereții sînt acoperiți cu o crustă de electrolit solidificat. La fluctuații de temperatură, configurația acestei cruste variază, influențînd convecția în celulă și randamentul de curent. Convecția influențează, de asemenea, dizolvarea și transportul aluminei în celulă. De obicei, viteza de convecție este mai mică în centrul celulei.

Crusta de electrolit solidificat pe pereții celulei dirijează fluxul de curent doar prin fundul celulei, nu și prin pereți. Dacă însă, dintr-un motiv oarecare, crusta crapă, se modifică distribuția curentului și a cîmpului magnetic, ceea ce atrage modificări neprevizibile ale comportării celulei.

În uzinele moderne, unele din operațiile de exploatare a celulelor sînt automatizate (spargerea crustei, ajustarea distanței interpolare, stingerea efectelor anodice). În ciuda automatizării, operatorii sînt încă nevoiți să schimbe anozii, să extragă metalul, să adauge în cuvă diverse componente ale electrolitului și să stingă efectele anodice rebele. În prezent operatorii trebuie să supravegheze mai multe celule decît în trecut, celule foarte sensibile la greșelile de exploatare. Deci electroliza aluminiului este încă un proces metalurgic foarte dependent de operator, care trebuie să aibă o înaltă calificare,

În ultimii 50 de ani, necesarul de energie electrică pentru fabricarea aluminiului a scăzut aproape la jumătate. Înainte de cel de-al doilea război mondial, erau necesari 22 kWh pentru a produce 1 kg de alu-

miniu. În prezent, sînt necesari în medie 16 kWh, iar uzinele cele mai eficiente au nevoie de 13—14 kWh, sau mai puțin. În același timp, viața medie a unei cuve a crescut de la 2—3 ani, la mai mult decît dublu.

Concluzii

Din cauza consumului ridicat de energie electrică, dezvoltarea în viitor a industriei de aluminiu depinde de creșterea randamentului de energie în cazul acestui tip de electroliză. Cu toate că în multe laboratoare se fac cercetări pentru punerea la punct a unui procedeu principial nou de obținere a aluminiului, se poate prevedea că procedeul Hall-Heroult de fabricare a aluminiului va mai fi folosit un timp îndelungat. De aceea se impun, în continuare, cercetări pentru perfecționarea procedeului și pentru obținerea de aluminiu cu un consum cît mai redus de energie electrică.

Bibliografie

1. BRATLAND, D., GRJOTHEIM, K. și KROHN, C., ,,Light Metals'', vol. 1, TMS — AIME, New York, 1976, p. 3.
2. * * * JANAF Thermochemical Data, Compilated and Calculated by Dow Chemical Company, Thermal laboratory, Midland, Michigan, 1961—1968.
3. BERGE, B., GRJOTHEIM, K., KROHN, C., NAEUMANN, R. și TORKLEP, K., 104 AIME Annual Meeting, New York, 1975, p. 23.
4. GJERSTAD, S., și RICHARDS, N. E., Symposium on Electrode Processes with Gas Evolution, Electrochem. Soc., Cleveland, 1966.
5. McMINN, C. J., Current Efficiency in 2500 — Ampere Reduction Cells. Reference Report, Reynolds Met. Comp., Alabama, 1958.
6. SCHLAIN, D., KANAHAN, C. B. si SWIFT, J. H., A Small Alumina Reduction Cell. Report 6265, U. S. Bureau of Mines, Washington, 1963.
7. ABRAMOV, G. A., VETYUKOV, M. M., GUPALO, I. P., LOZHKIN, L. N. și KOSTYUKOV, A., Theoretical Principles of the Electrometallurgy of Aluminium, Metalurghizdat, Moscova, 1954.
8. SZEKER, C., Acta Tech. Acad. Sci. Hung., **10**, 1955, p. 91.
9. FELLNER, P., GRJOTHEIM, K., MATIASOVSKY, K. și THONSTAD, J., Can. Met. Quart., **8**, 1969, p. 245.
10. WITTNER, H., Erzmetall, **24**, 1971, p. 529.
11. SCHMITT, H., ,,Extractive Metallurgy of Aluminium'', vol. 2, Interscience Publishers, New York, 1963.
12. BELYAEV, A. I., RAPAPORT, M. B. și FIRSANOVA, R. A., ,,Metallurgie des Aluminiums'', vol. 1, VEB Verlag Technik, Berlin, 1956.
13. FORSBLOM, G. V. și SANDLER, R. A., Tsvetn. Met., **29**, 1956, p. 47.
14. TVERDOVSKI, I. P., Zhur. Priklad. Khim., **5**, 1932, p. 307.
15. ORMAN, Z. și LACH, T., Pr. Inst. Hutn., **18**, 1966, p. 301.
16. SAAKYAN, P.S., J. Appl. Chem. U.S.S.R., **39**, 1966, p. 315.
17. FERBER, M., Alluminio, **9**, 1965, p. 453.
18. WLENGEL, J. și BLÖCKMAN, O. C., J. Electrochem. Soc., **101**, 1954, p. 145C.
19. MOLNAR, I., The 2nd International Conference of the ICSOBA, Budapest, 1969.
20. PRUVOT, E., Alluminio, **22**, 1953, p. 721.
21. DROSSBACH, P., Z. Elektrochem., **42**, 1936, p. 65.
22. THONSTAD, J., J. Electrochem. Soc., **111**, 1964, p. 959.
23. ANTIPIN, L. N. și NIDERKORN, I., J. Appl. Chem. U.S.S.R., **29**, 1956, p. 577.
24. NIDERKORN, I. și BELYAEV, A. I., Szb. Trud. Min. Tsvetn., **31**, 1958, p. 107.
25. NIDERKORN, I., Tsvetn. Met., **30**, 1957, p. 59.
26. WITTNER, H., Chemie — Ing. Techn., **45**, 1973, p. 165.
27. THONSTAD, J. și SOLBU, A., Trans. Met. Soc. AIME, **242**, 1968, p. 301.
28. NERUBAȘENKO, V. V., ANTIPIN, L. N. și KULEȘOVA, A. V., Tsvet. Metal., **1**, 1974, p. 35.
29. KUZNEȚOV, S. I. și PETROV, E. V., Tsvet. Metal., **4**, 1974, p. 34.
30. ZUCA, S., GALASIU, I., GĂGESCU, D., și ONIȘOR, M., Rev. Chim. (București), **25**, nr. 6 1974, p. 553.
31. BELYAEV, A. I., FIRSANOVA, L. A., VOLFSON, G. E. și LAZAREV, G. I., Tsvetn. Metal., **4**, 1961, p. 117.
32. BALAZS, E. și BELYAEV, A. I., Tsvetn. Metal., **4**, 1961, p. 67.
33. CHU-YANYAN și BELYAEV, A. I., Tsvetn. Metal., **2**, 1959, p. 69.
34. SOKOLOV, O. K. și BELYAEV, A. I., Tsvetn. Metal., **3**, 1960, p. 96.
35. MATSUO, M., The 2nd Czechoslovak Al — Symposium, Banska Bistrica, Ziar nad Hronom, 1972.
36. GRJOTHEIM, K., MALINOVSKY, M., MATIASOVSKY, K., SILNY, A. și THONSTAD, J., Can. Met. Quart., **11**, 1972, p. 295.
37. BELYAEV, A. I. și FIRSANOVA, L. A., Izv. Akad. Nauk. SSSR, **5**, 1959, p. 27.
38. HOLM, J. L., ,,Thermodynamic Properties of Molten Cryolite and Other Fluoride Mixtures'', Institute of Inorganic Chemistry, NTH, Thondheim, 1971.
39. PHAN XUAN, D., CASTANET, R. și LAFITE, M., Rev. Int. Htes. Temp. et Refract., **11**, 1974, p. 125.
40. GRJOTHEIM, K., KROHN, C. și THONSTAD, J., Rev. Pure and Appl. Chem., **18**, 1968, p. 219.
41. BELYAEV, A. I., ,,The Electrolyte of Aluminium Cells'', Metallurgizdat, Moscova, 1961.
42. LEWIS R. A., J. Metals., **19**, 1967, p. 30.
43. DVININ, Y. I. și SCHERBAKOV, A. V., Tsvetn. Met., **39**, 1966, p. 58.
44. WENDT, G., Erzmetall, **23**, 1970, p. 475.
45. DZIERVA, R., The 1st Czechoslovak Al — Symposium, Bratislava, 1966.
46. DORWARD, R. C., Met. Trans., **4**, 1973, p. 386.
47. DORWARD, R. C., Aluminium, **49**, 1973, p. 686.
48. GRJOTHEIM, K., KROHN, C. și ØYE, H., ,,Trends in Electrochemistry'', ed. Bockris, J.O'M., Plenum Publishing Corporation, N.Y., 1977, p. 373.

Intrat în redacție: 8.III.1985

recenzii

I. SEBE și L. PAPAHAGI: **Cartea operatorului chimist din industria organică de sinteză.** Ed. Tehnică, București, 1984, 350 pag.

Editura Tehnică realizează o serie de lucrări intitulate ,,Cartea operatorului chimist din industria organică de sinteză'' în care sînt prezentate principalele probleme ale respectivei industrii din punctul de vedere al unui operator chimist. Acest punct de vedere, prin amploarea și complexitatea sa obligă la o reconsiderare a noțiunii de operator, căci lucrarea nu se adresează unui om care execută o operație limitată ci unuia care exercită o secvență de operații, fiind în același timp un controlor atent al muncii sale și, de asemenea, un observator sever al fenomenelor, gata să intervină în mod competent, cu maximă eficiență în multiple și delicate situații.

Foarte succint, lucrarea prezintă, cele mai importante noțiuni de tehnologie chimică. Sînt prezentate și discutate, cu exemple, noțiuni ca: alegerea procesului tehnologic, conversia, randamentul, bilanțul de materiale și termic, consumul specific, precum și aspectele economice ale proceselor tehnologice. Este o prezentare care face posibilă utilizarea imediată, în practică, a noțiunilor prezentate.

Lucrarea prezintă principalele materii prime utilizate în industria organică de sinteză (metanul, petrolul, cărbunii de pămînt) arătînd și principalele posibilități și tehnologii de prelucrare. Aceste probleme sînt prezentate din punctul de vedere al industriei noastre naționale, dar cu descrierea cadrului mondial în care se înscrie problema cu referire la unele documente statistice ale ONU. Urmează capitole de prezentare sistematică a principalelor procese practicate în industria organică de sinteză (halogenare, sulfonare, sulfoclorurare, nitrare, nitrozare, oxidare, hidrogenare, reducere, aminare, alchilare, sinteza oxo, esterificare, hidroliză, condensare, diazotare și cuplare diazoică). Pentru fiecare din procesele prezentate autorii urmăresc, în general, un plan unic. De regulă prezentarea procesului începe cu o definiție care tinde să fie cît mai sintetică.

Prezentarea unui proces se face întotdeauna pe categorii de compuși care pot fi supuși respectivului proces de transformare. Sînt prezentate, în acest context, ținînd seama de structura chimică, mecanismele de reacție și aparatura necesară procesului.

Se prezintă principalele utilizări ale produșilor, cu specificarea legăturilor lor cu alte procese în care ele devin materii prime.

Ultima parte a discutării unui proces o constituie prezentarea celor mai importante procese tehnologice din respectiva categorie.

Lucrarea cuprinde, la cele mai multe capitole, numeroase elemente de proiectare și recomandări specifice de protecția muncii. PSI, protecția utilajelor (i. e. chestiuni de coroziune specifică a procesului).

În ansamblu, lucrarea, deosebit de utilă, constituie un portret al operatorului chimist din industria organică de sinteză, sub raportul competențelor sale, dar constituie și un tablou al industriei chimice organice de sinteză din țara noastră.

M. ZAMFIR

ALEXANDRU SZEP
CONSTANTIN CALISTRU
LIVIA IFRIM
GHEORGHE MIHĂILĂ

Studiul procesului de descompunere a carbonatului de calciu cu clorură de amoniu

I. „Sublimarea" clorurii de amoniu

C.Z.: 661.521:66.049.6

S-a cercetat procesul de „sublimare" a clorurii de amoniu sub formă de particule cu diametrul mediu cuprins între 0,063 și 0,63 mm, în strat fix monogranular și în strat fix cu înălțimea mai mare decît diametrul particulelor, folosindu-se o balanță termogravimetrică, ce a permis urmărirea evoluției procesului prin măsurarea continuă a variației masei fazei solide. Datele experimentale obținute au arătat că temperatura și volumul stratului au o influență semnificativă asupra vitezei procesului global. Prin interpretarea rezultatelor primare obținute, s-au stabilit modelele macrocinetice posibile și modelul matematic al procesului $1-(1-\eta)^{1/3}=K_G^*\cdot\tau$ *în regim staționar și* $1-(1-\eta+\eta_{ind})^{1/3}=K_G^*(\tau-\tau_{ind})$ *în regim discontinuu.*

The paper studies the process of „sublimation" of ammonium chloride in the form of particles with average diameter between 0.063 and 0.63 mm, in monogranular bed and in fix bed with a higher height than the particle diameter, by using a thermogravimetric scales which allowed the control of the process development by the continuous measuring of the variation of the solid phase mass. The experimental data obtained show that the stratum temperature and volume have a significant influence on the overall process rate. By interpreting the primary results obtained, the paper establishes the possible macrokinetic models and the mathematical model of the process, $1-(1-\eta)^{1/3}=K_G^*\cdot\tau$ *in stationary regime and* $1-(1-\eta+\eta_{ind})^{1/3}=K_G^*(\tau-\tau_{ind})$ *in batch regime.*

Исследовался процесс «возгонки» хлористого аммония в виде частиц со средним диаметром в пределах 0,063—0,63 мм, с образованием моногранулярного фиксированного слоя и фиксированного слоя высотой больше диаметра частиц, с использованием термогравиметрических весов, что позволило следить за эволюцией процесса путем непрерывного измерения изменения массы твёрдой фазы. Полученные экспериментальные данные показали, что температура и объём слоя оказывают значительное влияние на скорость процесса в целом. При помощи интерпретации полученных первичных результатов были установлены возможные макрокинетические модели и математическая модель процесса $1-(1-\eta)^{1/3}=K_G^*\cdot\tau$ *стационарном режиме и* $1-(1-\eta+\eta_{ind})^{1/3}=K_G^*(\tau-\tau_{ind})$ *в периодическом режиме.*

Aplicarea industriala a procedeelor modificate de fabricare a sodei calcinate [1—5] este condiționată, pe de o parte, de cererea relativ restrînsă de clorură de amoniu solidă, iar pe de altă parte, de lipsa unor tehnologii simple și economice de transformare a clorurii de amoniu în produse cu o mai largă utilizare. Din această cauză, paralel cu cercetările în direcția modificării tehnologiei clasice de fabricare a sodei, au apărut și s-au diversificat o serie de studii ce urmăresc, în principal, transformarea clorurii de amoniu în produse necesare diferitelor ramuri ale economiei naționale, cu sau fără recircularea în linia de sodă a amoniacului obținut. Procedeele elaborate vizează utilizarea clorurii de amoniu ca atare în ramurile clasice sau noi ale economiei naționale, inclusiv în agricultură [6—8], transformarea clorurii de amoniu solide cu obținere de clor și amoniac [9—11], de amoniac și acid clorhidric [12—15], de alte săruri de amoniu și clor [16—19] sau de acid clorhidric [18—20], de alte cloruri și amoniac gazos [21, 22] sau transformarea clorurii de amoniu aflată în soluții apoase [23]. Dintre aceste procedee, o importanță deosebită pentru industria sodei calcinate prezintă acela în care se preconizează folosirea clorurii de amoniu la descompunerea carbonatului de calciu, procedeu ce realizează, pe lîngă recuperarea amoniacului, și obținerea dioxidului de carbon, necesar carbonatării saramurii. Cercetările întreprinse în această direcție [21—24], deși puține la număr, au demonstrat că cel mai adecvat unei extinderi la scară industrială este procedeul termic, care asigură, pe lîngă o calitate superioară produselor finite, și un grad ridicat de transformare a carbonatului de calciu.

Ing. ALEXANDRU SZÉP, prof. ing. CONSTANTIN CALISTRU, dr. ing. LIVIA IFRIM și dr. ing. GHEORGHE MIHĂILĂ, Institutul Politehnic—Iași. Facultatea de Tehnologie Chimică.

În această lucrare, se prezintă rezultatele cercetărilor de inginerie chimică asupra procesului component „sublimarea" clorurii de amoniu din cadrul procesului de descompunere a carbonatului de calciu cu clorură de amoniu.

Mecanismul macrocinetic al procesului

În cazul utilizării carbonatului de calciu natural sau precipitat, rezultat din industria sodei caustice sau din industria nitrofosfaților și a clorurii de amoniu tehnice, mecanismul macrocinetic al procesului poate fi prezentat de relațiile (1) — (5):

$$\left[CaCO_3 + A_1''\right]_{s_1} + \left[NH_4Cl + A_2''\right]_{s_2} + \left[A_3''\right]_g \longrightarrow$$

$$\longrightarrow [NH_3 + HCl + NH_4Cl + CO_2 + H_2O + A'']_g +$$

$$+ \left\{[CaCl_2 \cdot nH_2O]_s + \left[CaCO_3 + A_1''\right]_{s_1} + \right.$$

$$\left. + \left[NH_4Cl + A_2'\right]_{s_2}\right\}_s \qquad \text{unde } n = 0;\ 1;\ 4;\ 6 \qquad (1)$$

$$NH_4Cl_{[\,]_{s_2}} \rightleftharpoons NH_4Cl_{[\,]_g} \qquad (2)$$

$$NH_4Cl_{[\,]_g} \rightleftharpoons NH_{3\,[\,]_g} + HCl_{[\,]_g} \qquad (3)$$

$$CaCO_3 + 2\ HCl \rightleftharpoons CaCl_2 + H_2O + CO_2 \qquad (4)$$

$$CaCl_2 + nH_2O \rightleftharpoons CaCl_2 \cdot nH_2O \qquad (5)$$

Pe baza relațiilor (1) — (5), s-a elaborat structura procesului global, reprezentată în figura 1.

În condițiile realizării procesului la o temperatură mai mare decît cea corespunzătoare formării clorurii de calciu hidratate, $n = 0$, procesul (5) nu apare în mecanism.

Relațiile (1) — (5) și figura 1 atestă complexitatea procesului, care, după cum se constată, se compune din procesul component de pe granula de clorură de amoniu și procesul component de pe granula de clorură de calciu, elemente structurale ale masei de reacție. În scopul asigurării unui grad de utilizare ridicat atît clorurii de amoniu, cît și al carbonatului de calciu, este necesar ca procesul să fie realizat astfel, încît viteza de apariție a acidului clorhidric să fie practic egală cu viteza de consum a acestuia, fapt ce impune un studiu aprofundat a proceselor la nivelul celor două granule de solid.

Procesul „sublimării" clorurii de amoniu, ca și procesul de pe granula de carbonat de calciu intră în categoria proceselor tip adsorbție, reacție, formare și creștere de germeni. Referitor la natura și compoziția fazei gazoase rezultate în urma „sublimării", cercetările anterioare [24, 25] au arătat că faza gazoasă conține, alături de acid clorhidric și amoniac, și clorură de amoniu nedisociată. Conform mecanismelor stabilite, apariția acidului clorhidric în faza gazoasă se poate datora fie proceselor (2) și (3), fie procesului de disociere termică a clorurii de amoniu solide, conform reacției (6):

$$NH_4Cl_{[\,]_s} \rightleftharpoons NH_{3[\,]_g} + HCl_{[\,]_g} \qquad (6)$$

Raportul dintre clorura de amoniu gazoasă și acidul clorhidric depinde de raportul vitezelor proceselor de sublimare și de disociere a clorurii de amoniu gazoase. Astfel, în cazul cînd viteza procesului de sublimare este mult mai mare decît viteza procesului de disociere a clorurii de amoniu gazoase, faza gazoasă conține preponderent clorura de amoniu gazoasă, iar în cazul cînd viteza procesului de sublimare este mult mai mică decît viteza procesului de disociere, procesul (2) are loc pe suprafața granulei, iar faza gazoasă conține, cu precădere, acid clorhidric și amoniac.

Partea experimentală

În cazul „sublimării" clorurii de amoniu într-un curent de aer, la temperaturi cuprinse între 473 și 773 K, faza gazoasă va conține, pe lîngă amoniac și acid clorhidric, și vapori de clorură de amoniu, fapt ce complică mult urmărirea evoluției procesului prin controlul compoziției fazei gazoase. În această situație, s-a recurs la măsurarea continuă a fazei solide, în timp, folosindu-se o termobalanță de construcție proprie, descrisă amănunțit într-o altă lucrare [26], ce permite studierea procesului atît în „strat fix monogranular", cît și în strat fix cu înălțimea mai mare decît diametrul particulelor, notat cu V^0_{STR}.

Faza solidă a constat din clorură de amoniu tehnică, cu un conținut minim de 98,5% NH_4Cl, avînd diametrul particulelor, *dp*, cuprins între 0,063 și 0,63 mm. Sublimarea s-a studiat în condiții izoterme, la diferite debite ale gazului purtător, V^0_{τ}, pentru mai multe valori ale temperaturii.

Ca măsură a evoluției procesului în timp, s-a ales gradul de transformare a solidului, η, definit prin relația (7):

$$\eta = \frac{m^0 - m}{m^0} = \frac{\Delta m}{m^0} \qquad (7)$$

în care:

m^0 este masa inițială a probei, g;

m — masa probei la un moment dat, g.

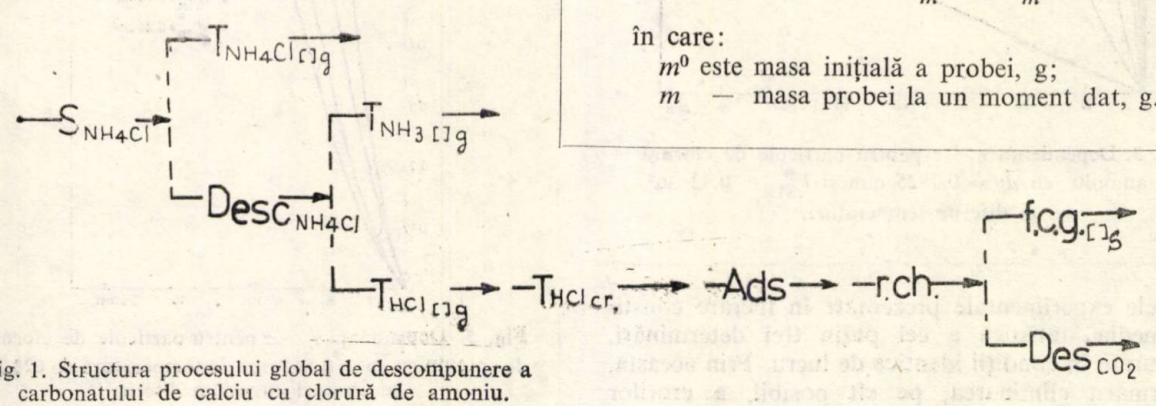


Fig. 1. Structura procesului global de descompunere a carbonatului de calciu cu clorură de amoniu.

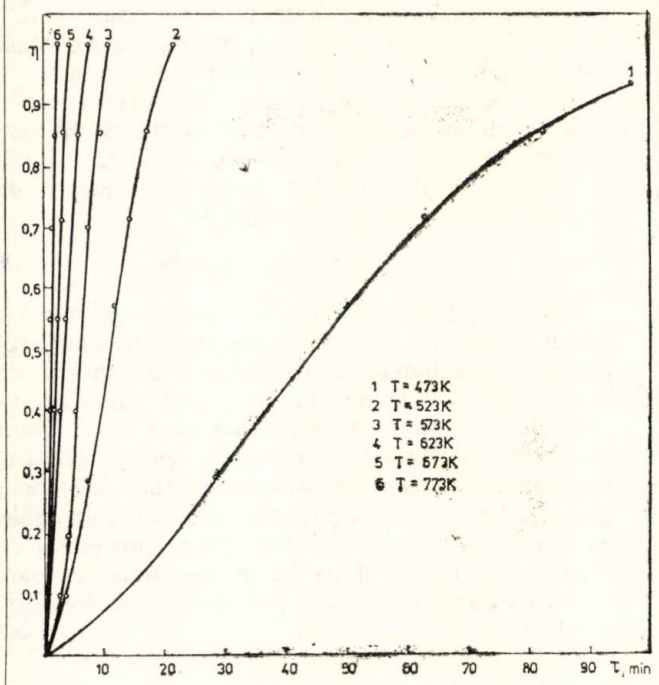


Fig. 2. Dependența $\eta - \tau$ pentru particule de clorură de amoniu cu $\overline{dp} = 0{,}565$ mm și $V^0_{STR} = 0{,}14$ cm³, la diferite temperaturi.

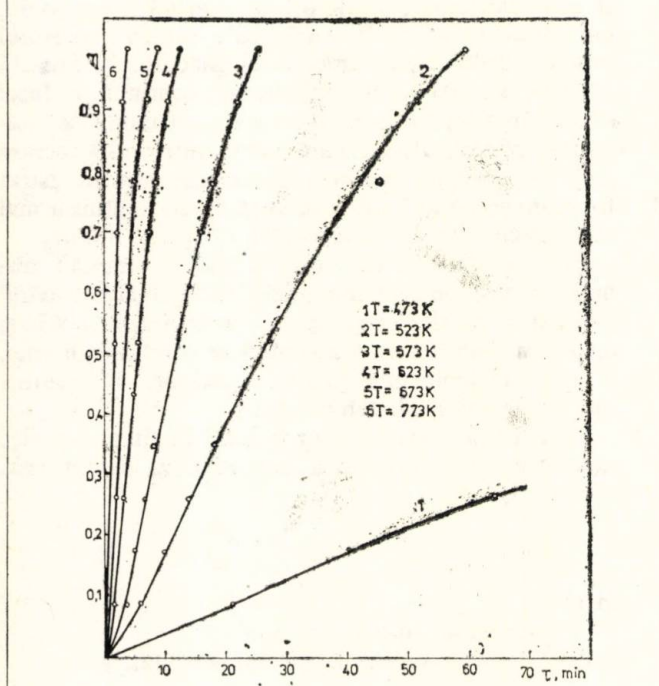


Fig. 3. Dependența $\eta - \tau$ pentru particule de clorură de amoniu cu $\overline{dp} = 0{,}2825$ mm și $V^0_{STR} = 0{,}32$ cm³, la diferite temperaturi.

Datele experimentale prezentate în lucrare constituie media statistică a cel puțin trei determinări, desfășurate în condiții identice de lucru. Prin aceasta, s-a urmărit eliminarea, pe cît posibil, a erorilor experimentale.

Rezultate și discuții

Măsurătorile termogravimetrice efectuate au permis să se stabilească dependența gradului de transformare de timp, la mai multe temperaturi, pentru diferite valori ale volumului stratului de particule și ale diametrului particulelor (fig. 2—4) la o temperatură, un diametru al particulelor și la valori diferite ale

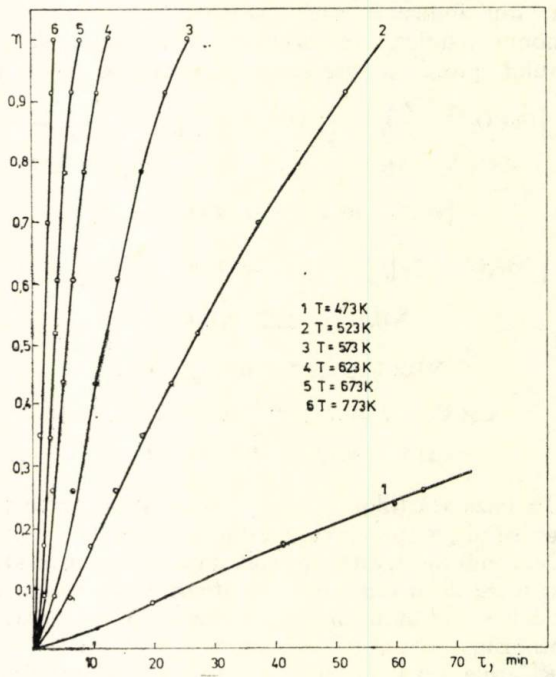


Fig. 4. Dependența $\eta - \tau$ pentru particule de clorură de amoniu cu $\overline{dp} = 0{,}565$ mm și $V^0_{STR} = 0{,}46$ cm³, la diferite temperaturi.

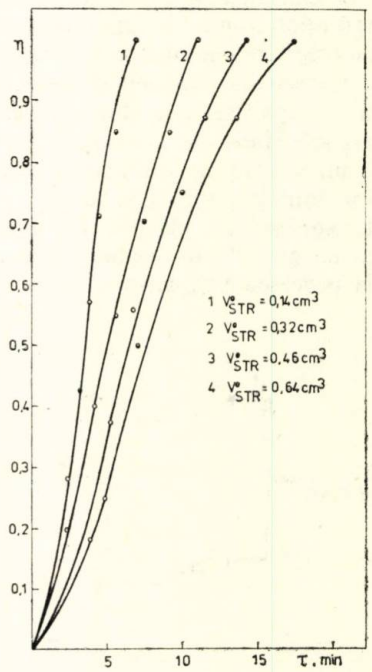


Fig. 5. Dependența $\eta - \tau$ pentru particule de clorură de amoniu cu $\overline{dp} = 0{,}565$ mm, la temperatura de 623 K, în straturi cu volum diferit.

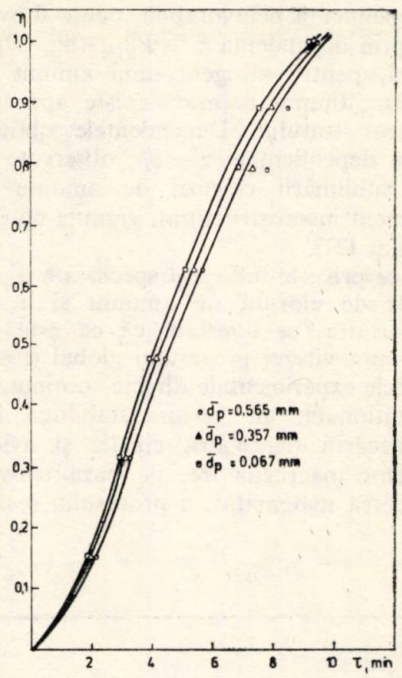


Fig. 6. Dependența $\eta - \tau$ pentru un strat de particule de clorură de amoniu de 0,38 cm³, la temperatura de 623 K și debitul gazului purtător de 30 l/h, cu diametrul mediu diferit.

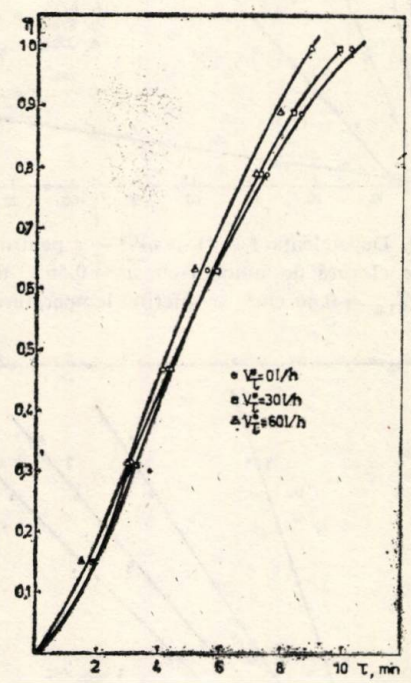


Fig. 7. Dependența $\eta - \tau$ pentru particule de clorură de amoniu cu $\bar{d}p = 0,357$ mm în strat cu volumul de 0,38 cm³, la diferite valori ale debitului de gaz purtător.

volumului stratului (fig. 5), la o temperatură, un volum de strat și la un debit de gaz purtător constante, pentru diferite diametre medii ale particulelor (fig. 6) și la o temperatură, la un volum de strat și la un diametru mediu al particulelor constante, pentru diferite valori ale debitului de gaz purtător (fig. 7).

Influența temperaturii. Examinînd figurile 2, 3 și 4, se constată că temperatura are o influență semnificativă și favorabilă procesului de „sublimare" a clorurii de amoniu. Reprezentările Arrhenius, trasate pe baza acestor date primare, arată că, in intervalul de temperaturi și de volum ale stratului studiat, în cazul unui strat cu volum mic, corespunzător „stratului fix monogranular", (fig. 8), procesul se desfășoară diferențiat, în funcție de temperatură, și anume, la temperaturi mai mici de 523—543 K, valoarea energiei aparente de activare, *Ea*, fiind cuprinsă între 41690 și 68412 J/mol, indică desfă-

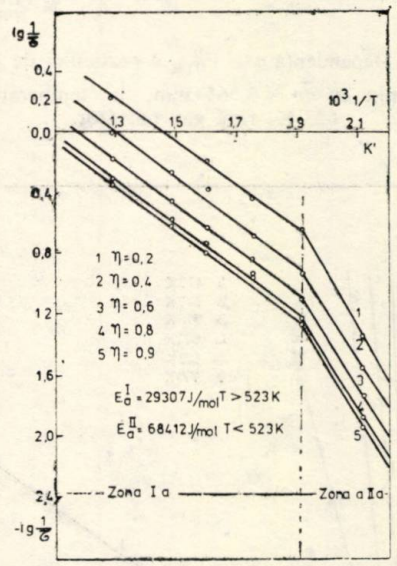


Fig. 8. Dependența $\lg 1/\tau - T^{-1}$ pentru un strat monogranular de particule de clorură de amoniu cu $\bar{d}_p = 0,565$ mm.

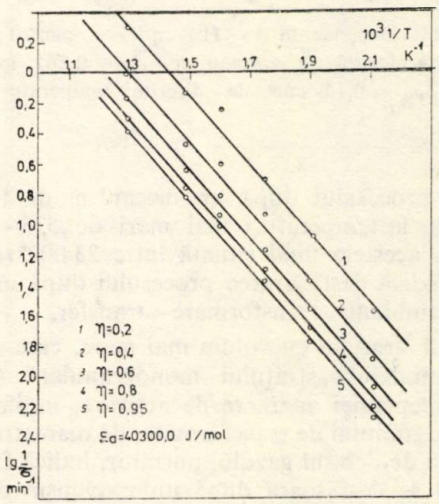


Fig. 9. Dependența $\lg 1/\tau - T^{-1}$ pentru un strat de particule de clorură de amoniu, cu înălțimea mai mare decît diametrul lor mediu.

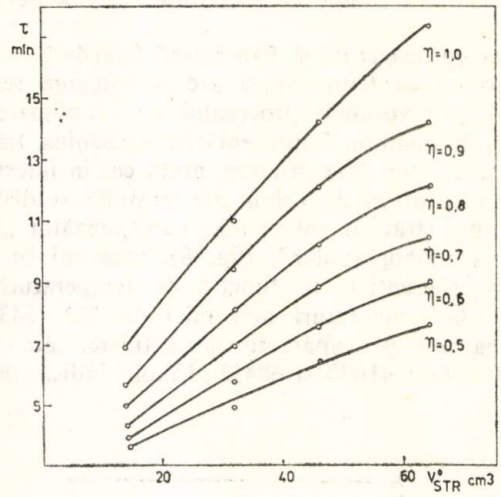


Fig. 10. Dependența $\tau - V^0_{STR}$ a particulei de clorură de amoniu cu $\overline{dp} = 0{,}565$ mm, la temperatura de 623 K, fără gaz purtător.

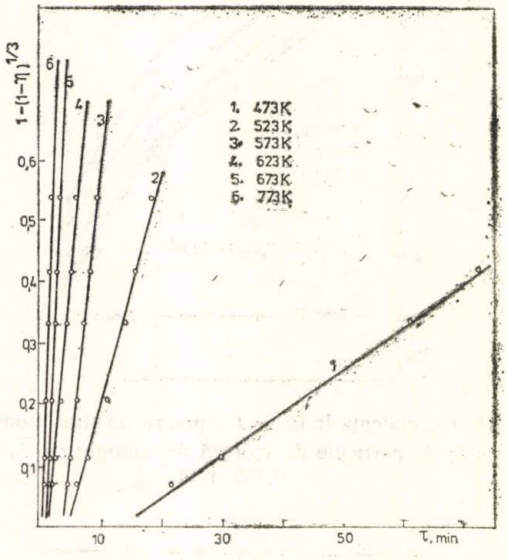


Fig. 11. Dependența $1 - (1 - \eta)^{1/3} - \tau$ pentru particule de clorură de amoniu cu $\overline{dp} = 0{,}565$ mm și $V^0_{STR} = 0{,}14$ cm³, la diferite temperaturi.

șurarea procesului după un mecanism de transformare, iar la temperaturi mai mari de 523—543 K, valoarea acesteia fiind situată între 23 000 și 29 000 J/mol, indică desfășurarea procesului după un mecanism combinat, transformare—transfer.

În cazul stratului cu volum mai mare, care se abate de la modelul „stratului monogranular" (fig. 9), valoarea energiei aparente de activare, indiferent de valoarea gradului de transformare, de diametrul particulelor și de debitul gazului purtător, indică faptul că procesul se desfășoară după un mecanism macrocinetic combinat, în care predomină transformarea.

Influența volumului stratului fix. În cazul straturilor cu înălțimea mult mai mare decît diametrul mediu al particulelor de clorură de amoniu, mărimea stratului are o influență specifică, semnificativă și nefavorabilă asupra vitezei procesului global (fig. 5). De altfel, această dependență nefavorabilă, poate fi evidențiată mai bine prin dependența $\tau - V^0_{STR}$ (fig. 10), în care se vede că, pentru atingera unui anumit grad de transformare, timpul necesar crește aproape liniar cu mărimea stratului. Dependențele obținute sînt similare cu dependențele $\tau - dp$, observate în cazul cercetării sublimării clorurii de amoniu dintr-un singur element macrostructural, granula cu diametrul de 3—7 mm [27].

În ceea ce privește influența specifică a diametrului particulelor de clorură de amoniu și a debitului gazului purtător, se constată că ea este nesemnificativă asupra vitezei procesului global (fig. 6 și 7).

Rezultatele experimentale directe, obținute în condițiile menționate, au permis stabilirea influenței specifice fiecărui parametru cinetic și evidențierea mecanismelor macrocinetice, pe baza cărora să se facă descrierea matematică a procesului real.

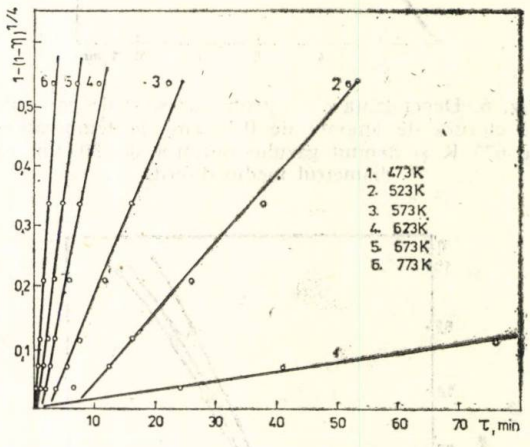


Fig. 12. Dependența $1 - (1 - \eta)^{1/3} - \tau$ pentru particule de clorură de amoniu cu $\overline{dp} = 0{,}565$ mm și $V^0_{STR} = 0{,}46$ cm³, la diferite temperaturi.

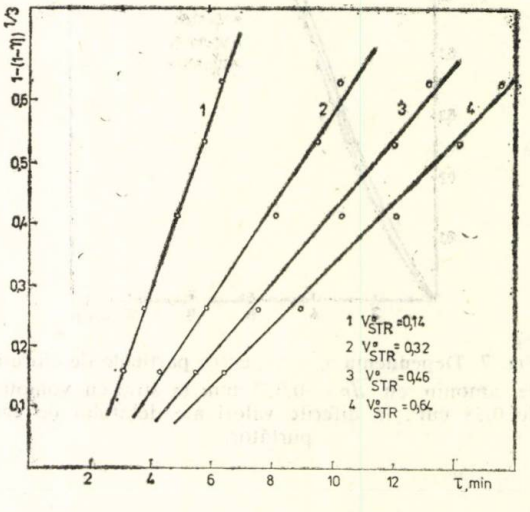


Fig. 13. Dependența $1 - (1 -)^{1/3} - \tau$ pentru particule de clorură de amoniu cu $\overline{dp} = 0{,}565$, în straturi cu volume diferite, la temperatura de 623 K.

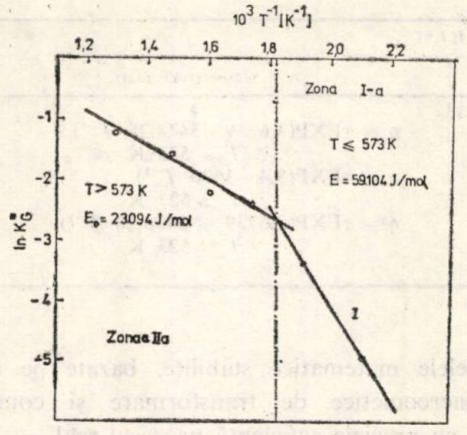


Fig. 14. Dependența ln $K_G^* - T^{-1}$ pentru particule de clorură de amoniu cu $\overline{dp} = 0{,}565$ mm și $V_{STR}^0 = 0{,}14$ cm³.

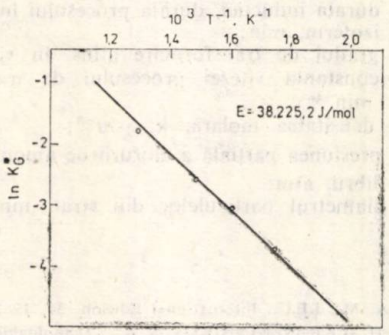


Fig. 15. Dependența ln $K_G^* - T^{-1}$ pentru particule de clorură de amoniu cu $\overline{dp} = 0{,}565$ mm și $V_{STR}^0 = 0{,}64$ cm³.

Modelarea matematică a procesului

În scopul obținerii modelului matematic al procesului, s-a făcut apel la modelele macrocinetice descrise anterior [25, 27] și s-au prelucrat datele experimentale după ecuațiile (8) și (9), ecuații ce descriu procesul într-un element macrostructural cu schimb continuu de masă, în cazul desfășurării acestuia după modelul macrocinetic transformare și combinat.

$$1 - (1 - \eta)^{1/3} = K_G^* \cdot \tau \qquad (8)$$

$$1 - (1 - \eta^*)^{1/3} = K_G^*(\tau - \tau_{ind.}) \qquad (9)$$

în care:

$$\eta^* = \eta - \eta_{ind.} \qquad (10)$$

$$K_G^* = \frac{k \cdot p^e_{NH_4Cl}}{\rho^* \overline{dp}} \qquad (11)$$

Verificarea modelului matematic s-a făcut prin metoda grafică, reprezentînd datele experimentale în coordonate specifice $1 - (1 - \eta)^{1-3} - \tau$ (fig. 11—13). După cum se poate vedea din figurile 11, 12 și 13, în intervalul de variație a gradului de transformare 0—0,98, indiferent de temperatură, de volumul stratului și de debitul gazului purtător, rezultatele experimentale se așează pe linii drepte, care, însă, nu trec prin origine, fapt care se datorește, după afirmațiile altor cercetători [28, 29], perioadei de inducție sau, altfel spus, neizotermicității inițiale a procesului de pe granula de clorură de amoniu. Din panta dreptelor rezultate, s-au calculat valorile constantei vitezei procesului global K_G^*.

Reprezentînd grafic dependența ln $K_G^* - T^{-1}$ (fig. 14 și 15), se obțin tot linii drepte, din panta cărora se poate calcula energia aparentă de activare. În cazul „stratului monogranular" (fig. 14), se evidențiază din nou schimbarea mecanismului în funcție de temperatură, așa cum s-a arătat, iar în cazul stratului cu volum mai mare, dependența ln $K_G^* - T^{-1}$ evidențiază un singur mecanism.

Tot pe baza dependențelor ln $K_G^* - T^{-1}$, s-au stabilit relațiile ce descriu variația K_G^* în funcție de temperatură, pentru diferite volume ale stratului de particule de clorură de amoniu, cu $\overline{dp} = 0{,}565$ mm, relații prezentate în tabelul 1.

Tabelul 1

DEPENDENȚA CONSTANTEI DE VITEZĂ A PROCESULUI GLOBAL DE TEMPERATURĂ

V_{STR}^0, cm³	T, K	$K_G^* = f(T)$
0,14	$T < 573$	$K_G^* = 23{,}040\ EXP(-59104{,}24/RT)$
	$T > 573$	$K_G^* = 11{,}365\ EXP(-23044{,}144/RT)$
0,46	$T < 523$	$K_G^* = 1{,}365 \cdot 10^6\ EXP(-80718/RT)$
	$T > 523$	$K_G^* = 58{,}873\ EXP(-36869{,}17/RT)$
0,64	$T > 473$	$K_G^* = 68{,}709\ EXP(-38225{,}2/RT)$

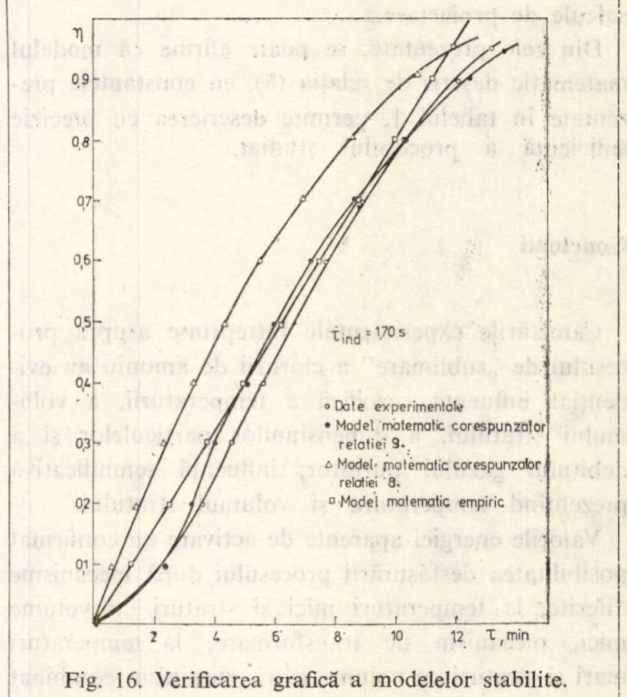


Fig. 16. Verificarea grafică a modelelor stabilite.

Tabelul 2

MODELELE MATEMATICE EMPIRICE ALE PROCESULUI DE „SUBLIMARE" A CLORURII DE AMONIU ÎN STRAT FIX DE PARTICULE

V^0_{STR}, cm³	$\eta = f(T,\tau)$	
	temperaturi mici	temperaturi mari
0,14	$\eta = \tau EXP(11{,}109 - 7370{,}2\ T^{-1})$ $T < 523$ K	$\eta = \tau EXP(3{,}6739 - 3478{,}28\ T^{-1})$ $T > 523$ K
0,32	$\eta = \tau EXP(6{,}7725 - 5710\ T^{-1})$ $T < 623$ K	$\eta = \tau EXP(3{,}4 - 3600\ T^{-1})$ $T > 623$ K
0,46	$\eta = \tau EXP(-11{,}109 + 7770{,}2\ T^{-1})$ $T < 623$ K	$\eta = \tau EXP(3{,}6739 + 3478{,}28\ T^{-1})$ $T > 523$ K

Prelucrînd datele experimentale directe prin metode matematice cunoscute, s-au obţinut relaţiile ce descriu cu precizie acceptabilă dependenţele $\eta = f(T,\tau)$, la straturi cu diferite volume, prezentate în tabelul 2.

Pentru verificarea preciziei modelelor stabilite, s-a apelat la metoda grafică de reprezentare în coordonate $\eta - \tau$ a datelor experimentale directe şi a celor calculate cu relaţiile (8) şi (9) şi cu modelul empiric din tabelul 2. În figura 16 se prezintă dependenţele $\eta - \tau$ în cazul stratului cu un volum de 0,46 cm³, la temperatura de 623 K. Din dependenţele obţinute se constată că, în condiţiile unui regim discontinuu, relaţia (9) descrie cel mai aproape de realitate procesul, iar în cazul unui regim continuu staţionar, relaţia (8) este cea care permite descrierea procesului.

Modelul empiric, deşi se apropie destul de mult de curba experimentală, prezintă abateri mari tocmai în domeniul gradelor de transformare ridicate, peste 0,8, ceea ce exclude posibilitatea utilizării lui în calcule de proiectare.

Din cele prezentate, se poate afirma că modelul matematic descris de relaţia (8), cu constantele prezentate în tabelul 1, permite descrierea cu precizie suficientă a procesului studiat.

Concluzii

Cercetările experimentale întreprinse asupra procesului de „sublimare" a clorurii de amoniu au evidenţiat influenţa specifică a temperaturii, a volumului stratului, a dimensiunilor particulelor şi a debitului gazului purtător, influenţă semnificativă prezentînd temperatura şi volumul stratului.

Valorile energiei aparente de activare au confirmat posibilitatea desfăşurării procesului după mecanisme diferite, la temperaturi mici şi straturi cu volume mici, mecanism de transformare, la temperaturi mari şi straturi cu volume mari, mecanism combinat transfer-transformare.

Modelele matematice stabilite, bazate pe modelele macrocinetice de transformare şi combinat, descriu cu precizie suficientă procesul real.

Notaţii şi simboluri

τ — durata procesului, min;
$\tau_{ind.}$ — durata inducţiei, durata procesului în regim neizoterm, min;
$\eta_{ind.}$ — gradul de transformare atins, în $\tau_{ind.}$;
k — constanta vitezei procesului de transformare, min^{-1};
ρ^* — densitatea molară, $k_{mol} \cdot m^{-3}$;
$p^e_{NH_4Cl}$ — presiunea parţială a clorurii de amoniu la echilibru, atm;
$\overline{dp}$ — diametrul particulelor din strat, mm.

Bibliografie

1. IMAMURA, M., J.E.C., International Edition, **54**, 1962, 2, p. 35.
2. SOKIN, I. H. şi KRAŞENINNIKOV, S. A., „Tehnologhia sodi", Izdatelstvo „Himia", Moscova, 1975.
3. CALISTRU, C., IFRIM, L., SZÉP, AL., şi LEONTE, C., Rev. Chim. (Bucureşti), **34**, nr. 7, 1983, p. 625.
4. PETEU, I., Rev. Chim., (Bucureşti), **19**, nr. 2, 1969, p. 79.
5. TKACI, G. A. şi MIHAILOV, F. K., Him. prom. st., **6**, 1981, p. 358.
6. CERNEYA, J. G., Him. prom. st. Ukr., nr. 3, 1967, p. 225.
7. JARZEBOVSKA, I., Chemik, **20**, nr. 12, 1967, p. 448.
8. SIRUR, I. I., Fertilizer News, **8**, nr. 9, 1963, p. 28.
9. * * * Brevet Japonia, 8042226, 1980.
10. ASHBOREN, D. şi KORAB, F., Israel J. Chem., **11**, nr. 5, 1973, p. 661.
11. * * * — Brevet Franţa 1557537, 1969.
12. MIHAILOV, F. K., Him. prom. st. Ukr., nr. 3, 1966, p. 8.
13. STRĂJESCU, M., Rev. Chim., (Bucureşti) **32**, nr. 9, 1981, p. 649.
14. KADICI, K., Brevet R. S. Cehoslovacia, 185493, 1980.
15. STEIMETZ, A., Brevet Franţa, 1332727, 1963.
16. * * * — Brevet Japonia, 7009245, 1970.
17. PEABODY, G. şi HOFFMAN, L., Brevet S.U.A., 3 897150, 1975.
18. MANVELIAN, M. G., GRIGORIAN, G. C. şi KAVAKANIAN, S. S., Izv. Akad. Nauk. Arm., S.S.S.R., **18**, nr. 1, 1965, p. 92.
19. SASAKI, H. şi TAKAHARA, Y. Brevet R.F.G., 3021253, 1980.
20. * * * Brevet U.R.S.S., 167839, 1965.
21. SELUDKO, M. K., CERNIKOV, A. I. şi ZILIAEVA, T. A. J., prikl. him., **29**, nr. 5, 1956, p. 708.
22. * * * Brevet Belgia, 545522, 1956.
23. PATROVA, G. I., J. prikl. him., **47**, nr. 9, 1974, p. 2060.
24. SOFRINA, L. P., KRASENINNIKOV, S.A. şi SOKIN, I. N., Tr. Mosk. Him, Inst. im. „D. I. Mendeleeva", **69**, 1972, p. 43.
25. SZÉP, AL., CALISTRU, C. şi IFRIM, L., Bul. I. P. Iaşi, **30**, 1984, fasc. 1–4, p. 51.
26. CALISTRU, C. şi MIHĂILĂ, GH., An. şt. Univ. „Al. I. Cuza", Iaşi, **18**, 1972, p. 97.
27. MIHĂILĂ, GH., SZÉP, AL., CALISTRU, C. şi IFRIM, L., J. Chin. Inst. Chem. Eng., **14**, 1983, p. 245.
28. BORHAM, B. M. şi OLSON, F. A., J. Thermal. Anal., **19**, nr. 1, 1980, p. 11.
29. PYSIAK, J. şi PACEVSKA, B., J. Thermal. Anal., **19**, nr. 1, 1980, p. 89.

Intrat în redacţie: 15. VI. 1984

OCTAVIAN FLOAREA
TĂNASE DOBRE

Modelarea curgerii în straturi din umpluturi mobile

II. Amestecarea axială în stratul mobil parțial înecat

C.Z.: 532.13:66.063

Pornind de la un model stocastic pentru curgerea fazei lichide într-un strat de umplutură mobilă, s-au determinat valorile mărimilor D_l și Pe, caracteristice amestecării axiale. Aceleași mărimi s-au calculat din date experimentale, considerînd aplicabil un model difuzional; concordanța celor două seturi de valori este acceptabilă.

Starting from a stachastic model for the liquid phase flowing in a mobile filling bed, the paper determines the values of D_l and Pe, characteristic of the axial mixing. The same values were calculated from experimental data, considering a diffusional model as applicable; the agreement between the two sets of values is acceptable.

Исходя из стохастической модели течения жидкой фазы в слое подвижной насадки были определены значения величин D_l и Pe, характерные для аксиального перемешивания. Эти же величины были рассчитаны из экспериментальных данных, считая применимой диффузионную модель; совпадение упомянутых двух рядов значений является приемлемым.

1. Modelarea amestecării axiale în stratul mobil parțial înecat

La contactarea gaz-lichid în strat mobil parțial înecat, ca urmare a mișcării corpurilor de umplere, se elimină tendința de acumulare a lichidului la peretele coloanei sau de curgere prin canale preferențiale, fenomene caracteristice stratului din umplutură fixă, se realizează viteze de transfer ridicate și operarea în siguranță cînd fazele sînt impurificate cu particule solide, astfel încît utilajele respective pot avea largi aplicații industriale [1—3]. Structura dinamică a curgerii în stratul mobil duce la o considerabilă amestecare axială a fazei lichide și chiar gazoase, care impune modificări corespunzătoare relațiilor de conservare și de cinetică a transferului de masă și de căldură elaborate pe baza modelului tip piston. Aceste modificări impun cunoașterea valorilor coeficientului de dispersie (amestecare), axială și a vitezei medii de curgere a fazei în zona de contactare [4—7].

Pentru coloane cu umpluturi mobile, amestecarea axială a fazei gazoase nu a fost încă studiată, folosindu-se modelul de curgere cu deplasare totală [8]. Amestecarea axială a fazei lichide a fost cercetată experimental de Kuprianov [9], Chen [10], Bespalov [11], Kovali [12], utilizînd modelul difuzional.

Rezultatele publicate, referitoare la mărimea coeficientului de amestecare axială și a criteriului de amestecare axială ($Pe = w_l H_d / D_l$), precum și dependența acestora de parametrii de operare diferă de la un autor la altul în limite largi, chiar și atunci cînd condițiile de experimentare sînt foarte asemănătoare. Această lucrare își propune utilizarea modelului stocastic pentru curgerea fazei lichide prin stratul mobil, prezentat în [13], în scopul determinării dependenței criteriului de amestecare axială, res-

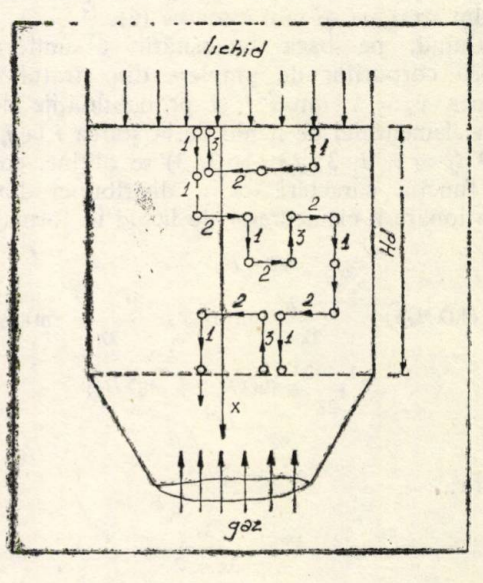


Fig. 1. Variante posibile pentru deplasarea unui element lichid prin stratul mobil:
1 — deplasarea cu viteza V_e; *2* — deplasarea orizontală sau staționare; *3* — deplasare cu viteza — V_x.

Prof. dr. ing. OCTAVIAN FLOAREA și ing. TĂNASE DOBRE, Institutul Politehnic—București. Facultatea de Utilaje și Ingineria Proceselor Chimice

pectiv a coeficientului de amestecare axială de parametrii de operare.

Conform modelului prezentat schematic în figura 1, elementul de lichid parcurge stratul mobil după un proces stocastic discontinuu de tip Kolmogorov cu 3 stări (variante) şi, respectiv, 9 probabilităţi de trecere (p_{ij}; $i = 1, 2, 3$; $j = 1, 2, 3$).

Evoluţia, în probabilitate, a elementului de lichid prin stratul mobil este descrisă de ecuaţiile cu derivate parţiale:

$$\frac{\partial p_1(x,\tau)}{\partial \tau} + v_x \frac{\partial p_1(x,\tau)}{\partial x} = -(p_{1,2} + p_{13})p_1(x,\tau) + p_{21}p_2(x,\tau) + p_{31}p_3(x,\tau) \quad (1)$$

$$\frac{\partial p_2(x,\tau)}{\partial \tau} = -(p_{21} + p_{23})p_2(x,\tau) + p_{12}p_1(x,\tau) + p_{32}p_3(x,\tau) \quad (2)$$

$$\frac{\partial p_3(x,\tau)}{\partial \tau} - v_x \frac{\partial p_3(x,\tau)}{\partial x} = -(p_{31} + p_{13})p_3(x,\tau) + p_{13}p_1(x,\tau) + p_{23}p_2(x,\tau) \quad (3)$$

în care: $p_i(x,\tau)$ reprezintă probabilitatea ca elementul de lichid să evolueze în poziţia x la timpul τ după starea (varianta) i; $i = 1, 2, 3$.

Condiţiile iniţiale şi la limită folosite în rezolvare sînt definite prin:

$$p_1(x,0) = p_2(x,0) = p_3(x,0) = 0 \quad (4)$$

$$p_1(0,0) = 1 \qquad p_1(0,\tau) = 0 \quad (5)$$

$$p_3(H_d,\tau) = 0; \qquad p_2(H_d,\tau) = 0 \quad (6)$$

corespunzînd fizic situaţiei în care un element de fluid este injectat în strat în poziţia $x = 0$, la timpul $\tau = 0$, urmînd un proces de tip 1 (5), el neexistînd iniţial oricare ar fi starea de evoluţie, în altă poziţie (4), iar atunci cînd părăseşte stratul mobil nu mai poate evolua în stările 2 şi 3, deoarece elementul ieşit din strat nu se mai întoarce (6).

Evaluînd, pe baza intensităţii şi uniformităţii mişcării corpurilor de umplere din stratul mobil, mărimea $v_x = 1$ dm·s^{-1} şi probabilităţile de trecere a elementului de lichid de la starea i la j, $p_{ij} = 1/3$ ($i = 1, 2, 3$; $j = 1, 2, 3$) se obţine, conform [13], funcţia caracteristică a distribuţiei duratelor de staţionare a elementelor de lichid în forma:

$$\varphi_\tau(s, H_d) = \frac{\operatorname{ch}(\lambda H_d S) + \frac{1-\lambda^2}{2\lambda}\operatorname{sh}(\lambda H_d) - \frac{1+\lambda^2}{2\lambda}\operatorname{sh}(\lambda H_d S)}{\frac{1+\lambda^2}{2\lambda}\operatorname{sh}(\lambda H_d) + \operatorname{ch}(\lambda H_d)} \quad (7)$$

în care:

$$\lambda^2 = \frac{3s}{3s+2} \quad (8)$$

Relaţia dintre momentul de ordinul 1 a distribuţiei duratelor de staţionare a elementelor de lichid în strat sau timpul mediu de staţionare şi funcţia caracteristică [14] are forma:

$$\mu_1 = \tau_m = -\varphi'_\tau(0, H_d) \quad (9)$$

ceea ce permite exprimarea criteriului *Pe* sub forma:

$$Pe = \frac{w_l H_d}{D_l} = \frac{H_d^2}{\tau_m D_l} = -\frac{H_d^2}{\varphi'_\tau(0, H_d) D_l} \quad (10)$$

Între dispersia adimensională a distribuţiei duratelor de staţionare a elementelor de lichid în strat, criteriul *Pe* şi funcţia caracteristică există relaţia:

$$\sigma^2 = \frac{2}{Pe} - \frac{2}{Pe^2}(1 - e^{-Pe}) = \frac{\varphi''_\tau(0, H_d)}{[\varphi'_\tau(0, H_d)]^2} - 1 \quad (11)$$

care prin combinare cu (10) generează o relaţie implicită în D_l şi H_d, din care se poate obţine dependenţa mărimii D_l de H_d şi, implicit, de mărimile de operare ale stratului mobil, deoarece înălţimea stratului dinamic H_d este univoc determinată de acestea.

Datorită formei complicate a funcţiei caracteristice, obţinerea derivatelor $\varphi'_\tau(s, H_d)$, respectiv $\varphi''_\tau(s, H_d)$, este dificilă. Pentru valori mici ale argumentului complex s, funcţia caracteristică poate fi simplificată, prin dezvoltarea în serie de produse a funcţiilor hiperbolice, din care se reţin doar primii termeni:

$$\left(\operatorname{sh}\lambda H_d \equiv \lambda H_d; \qquad \operatorname{ch}\lambda H_d = 1 + \frac{4\lambda^2 H_d^2}{\pi^2};\right.$$

$$\left.\operatorname{sh}\lambda H_d s = \lambda H_d s; \qquad \operatorname{ch}\lambda H_d s = 1 + \frac{4\lambda^2 H_d^2 s^2}{\pi^2}\right);$$

$$\operatorname{ch} z = \left(1 + \frac{4z^2}{\pi^2}\right)\left(1 + \frac{4z^2}{3^2\pi^2}\right)\left(1 + \frac{4z^2}{5^2\pi^2}\right)\cdots\left(1 + \frac{4z^2}{(2n+1)^2\pi^2}\right) \quad (12)$$

$$\operatorname{sh} z = z\left(1 + \frac{z^2}{\pi^2}\right)\left(1 + \frac{z^2}{2^2\pi^2}\right)\left(1 + \frac{z^2}{3^2\pi^2}\right)\cdots\left(1 + \frac{z^2}{(2n+1)^2\pi^2}\right) \quad (13)$$

Pe baza acestei consideraţii, după calcule, se obţine forma simplificată:

$$\varphi_\tau(s, H_d) = \frac{(2 + H_d) + (3 - H_d)s - 3H_d s^2 + 1{,}2H_d^2 s^3}{(2 + H_d) + \left(3 + 3H_d + 1{,}2H_d^2\right)s} \quad (14)$$

pe baza căreia se calculează derivata $\varphi'_\tau(0, H_d)$:

$$\varphi'_\tau(0, H_d) = \lim_{s\to 0}\frac{\varphi_\tau(s, H_d) - \varphi_\tau(0, H_d)}{s} =$$

$$= \lim_{s\to 0}\frac{1{,}2H_d^2 s^3 - 3H_d s^2 - \left(1{,}2H_d^2 + 4H_d\right)s}{\left(1{,}2H_d^2 + 3H_d + 3\right)s^2 + (H_d + 2)s} =$$

$$= \lim_{s\to 0}\frac{3{,}6H_d^2 s^2 - 6H_d s - \left(1{,}2H_d^2 + 4H_d\right)}{\left(2{,}4H_d^2 + 6H_d + 6\right)s + H_d + 2} =$$

$$= -\frac{1{,}2H_d^2 + 4H_d}{H_d + 2} \quad (15)$$

Tabelul 1

DEPENDENȚA TIMPULUI MEDIU DE STAȚIONARE DE ÎNĂLȚIMEA STRATULUI MOBIL

φ_τ	τ_m [s] \ H_d [dm]	0,5	1	2	3	4
$-\varphi'_\tau(0,H_d)$	$\tau_m = \dfrac{1{,}2H_d^2 + 4H_d}{H_d + 2}$	0,91	1,73	3,2	4,57	5,87
$-\varphi'_\tau(0,H_d)$	$\tau_m = \dfrac{3}{2}Hd + \dfrac{H_d}{H_d + 2}$	0,95	1,83	3,5	5,1	6,67

Tabelul 2

DEPENDENȚA MĂRIMILOR P^e ȘI D_l DE ÎNĂLȚIMEA STRATULUI MOBIL

H_d, dm	$-\varphi'_\tau(0,Hd)$, s	$\alpha_3(Hd)$	$\alpha_4(Hd)$	$\alpha_5(Hd)$	$\alpha_6(Hd)$	$\varphi''_\tau(0,Hd)$	σ^2	P_e	D_l, m²/s
0,5	0,91	− 7,5	− 6,57	2,5	4,8	2,333	1,23	—	—
1	1,83	− 18	− 15,6	3	7,2	6,32	0,887	0,5	$1{,}09 \cdot 10^{-2}$
2	3,5	− 48	− 51,2	4	13,8	19,08	0,557	2,1	$0{,}54 \cdot 10^{-2}$
3	5,1	− 90	−114	5	22,8	37,88	0,46	2,8	$0{,}63 \cdot 10^{-2}$
4	6,67	−144	−211,2	6	35,2	64,83	0,43	3,3	$0{,}73 \cdot 10^{-2}$
5	8,214	−210	−350	7	48	93,67	0,388	3,7	$0{,}823 \cdot 10^{-2}$
6	9,75	−288	− 537,6	8	64,2	130,32	0,371	3,9	$0{,}946 \cdot 10^{-2}$
7	11,28	−378	− 781,2	9	82,8	172,79	0,36	4,1	$1{,}05 \cdot 10^{-2}$
8	12,8	−480	−1088	10	103,8	221,00	0,35	4,4	$1{,}14 \cdot 10^{-2}$
9	14,31	−591	−1465,2	11	127,2	275,16	0,343	4,6	$1{,}23 \cdot 10^{-2}$
10	15,83	−720	−1920	12	153	335,00	0,336	4,7	$1{,}34 \cdot 10^{-2}$

Tabelul 1 prezintă comparativ valorile timpului mediu de staționare a elementelor de lichid în stratul mobil, calculate prin combinarea relațiilor (9) și (15), și cele obținute cînd se utilizează funcția caracteristică nesimplificată [13]. Concordanța dintre valorile comparate demonstrează posibilitatea folosirii funcției caracteristice în forma simplificată.

Prin derivarea relației (14) se obține expresia analitică pentru prima derivată a funcției caracteristice necesare calculului valorii $\varphi''_\tau(0, H_d)$:

$$\varphi''_\tau(sH_d) = \frac{\alpha_1(H_d)\,s^3 + \alpha_2(H_d)\,s^2 + \alpha_3(H_d)\,s + \alpha_4(H_d)}{[\alpha_5(H_d) + \alpha_6(H_d)\,s]^2} \tag{16}$$

în care:

$$\alpha_1(H_d) = 7{,}2H_d^2 + 7{,}2H_d^3 + 2{,}88H_d^4 \tag{17}$$

$$\alpha_2(H_d) = -\left(9H_d + 1{,}8H_d^2\right) \tag{18}$$

$$\alpha_3(H_d) = -\left(12H_d + 6H_d^2\right) \tag{19}$$

$$\alpha_4(H_d) = -\left(8H_d + 6{,}4H_d^2 + 1{,}2H_d^3\right) \tag{20}$$

$$\alpha_5(H_d) = 2 + H_d \tag{21}$$

$$\alpha_6(H_d) = 3 + 3H_d + 1{,}2H_d^2 \tag{22}$$

Utilizînd expresia de calcul al derivatei într-un punct, după aplicarea regulii L'Hospital de eliminare a nedeterminării $\frac{0}{0}$, se obține pentru $\varphi''_\tau(0, Hd)$ expresia:

$$\varphi''_\tau(0, Hd) = \frac{\alpha_3(H_d)\alpha_5(H_d) - 2\alpha_4(H_d)\alpha_6(H_d)}{\alpha_5^3(H_d)} \tag{23}$$

Cu ajutorul relațiilor (16)—(23) se determină elementele necesare calculului valorilor mărimilor σ^2, P_e, D_l pentru înălțimi ale stratului mobil folosite în cadrul cercetării experimentale, calcule centralizate în tabelul 2. În acest tabel, pentru $\varphi'(0,H_d)$ s-a folosit relația rezultată din funcția caracteristică nesimplificată (tabelul 1).

Modelul stocastic propus s-a verificat, prin calculul valorilor mărimilor P_e și D_l din date experimentale. Pentru prelucrarea rezultatelor experimentale s-a pornit de la ipoteza că distribuția teoretică corespunzătoare modelului difuzional de variație a concentrației datorită curgerii se poate exprima statistic din datele experimentale.

Distribuția teoretică rezultă ca soluție a modelului difuzional:

$$\frac{\partial c}{\partial \tau} + \overline{w}_l \frac{\partial c}{\partial x} = D_l \frac{\partial^2 c}{\partial x^2} \tag{24}$$

particularizat, prin condiţiile la limită şi iniţiale, pentru impuls unitar:

$$\left.\begin{aligned} \frac{\dot{}}{wl} - D_l \frac{\partial c}{\partial x} &= 0 \qquad x = 0 \qquad \tau > 0 \\ \frac{\partial c}{\partial x} &= 0 \qquad x = H_d \qquad \tau > 0 \\ c &= 0 \qquad x < 0 \qquad \tau = 0 \\ c &= c_0 \qquad x = 0 \qquad \tau = 0 \end{aligned}\right\} \quad (25)$$

sub forma:

$$C(\theta) = \sum_{K=1}^{\infty} \frac{2\delta_k^2 \exp\left[\frac{Pe}{2} - \frac{Pe}{4}\theta - \frac{4}{P_e}\delta_k^2\theta\right]}{\left(1 + \frac{Pe}{2}\right)\delta_k \sin 2\delta_k - \left[\frac{Pe}{4} + \left(\frac{Pe}{4}\right)^2 - \delta_k^2\right]\cos 2\delta_k} \quad (26)$$

unde:

$$\operatorname{tg} 2\delta_k = -\frac{\frac{Pe}{2}\delta_k}{\delta_k^2 - \left(\frac{Pe}{4}\right)^2} \quad (27)$$

Posibilitatea utilizării modelului difuzional (24) în caracterizarea amestecării fazei lichide din stratul mobil parţial înecat este susţinută şi de faptul că acesta rezultă şi din modelul stocastic definit prin expresiile (1), (2) şi (3) prin aplicarea teoremelor-limită pentru procese stocastice [15].

Obţinerea valorilor criteriului *Pe*, respectiv ale coeficientului de amestecare axială D_l, din rezultatele experienţelor cu trasor, introdus în stratul mobil ca impuls unitar, s-a făcut, conform [16], prin calculul statistic al momentelor de ordinul I, respectiv II, şi al dispersiei curbelor de răspuns:

$$\mu_1 = \sum_{i=1}^{o} \tau_i c_i \Big/ \sum_{i=1}^{n} c_i \quad (28)$$

$$\mu_2 = \sum_{i=1}^{n} \tau_i^2 c_i \Big/ \sum_{i=1}^{n} c_i \quad (29)$$

$$\sigma^2 = \frac{\mu_2}{\mu_1^2} - 1 \quad (30)$$

Se observă că pentru valori $\theta > 0{,}4$ valoarea criteriului *Pe* se poate obţine din expresia (26), considerînd numai primul termen [10]. Se obţine astfel relaţia:

$$C(\theta) = \frac{c(\theta)}{c_0} = \frac{2\delta_1 \exp\left[\frac{Pe}{2} - \theta\left(\frac{Pe}{4} + \frac{4}{P_e}\delta_1^2\right)\right]}{\left(1 + \frac{Pe}{2}\right)\delta_1 \sin 2\delta_1 - \left[\frac{Pe}{4} + \left(\frac{Pe}{4}\right)^2 - \delta_1^2\right]\cos 2\delta_1} \quad (31)$$

care, prin logaritmare, conduce la forma:

$$\ln \frac{(c\theta)}{c_0} = -\left(\frac{Pe}{4} + \frac{4}{Pe}\delta_1^2\right)\theta + \frac{Pe}{2} + \ln \frac{2\delta_1}{\left(1 + \frac{Pe}{2}\right)\delta_1 \sin 2\delta_1 - \left[\frac{Pe}{4} + \left(\frac{Pe}{4}\right)^2 - \delta_1^2\right]\cos 2\delta_1} \quad (32)$$

care permite determinarea valorii $-\left(\frac{Pe}{4} + \frac{4}{Pe}\delta_1^2\right)$ din panta m a dreptei obţinute în urma reprezentării rezultatelor experimentale $\ln\frac{c(\theta)}{c_0}$ funcţie de θ.

Dacă se consideră numai primul termen în expresia (26), relaţia (27) devine:

$$\operatorname{tg} 2\delta_1 = -\frac{\frac{Pe}{2}\delta_1}{\delta_1^2 - \left(\frac{Pe}{4}\right)^2} \quad (33)$$

astfel încît se pot calcula valorile mărimilor δ_1 şi *Pe*

2. Instalaţia experimentală şi modul de lucru

Figura 2 reprezintă instalaţia experimentală utilizată pentru studiul amestecării axiale a fazei lichide din stratul de umplutură mobilă. Zona de lucru a coloanei, avînd diametrul de 0,16 m, a fost încărcată cu umplutura folosită în experimentare, pînă la înălţimea de strat fix dorită.

Aerul a fost uniform repartizat la intrarea în coloană, cu ajutorul unui distribuitor cu fante cu

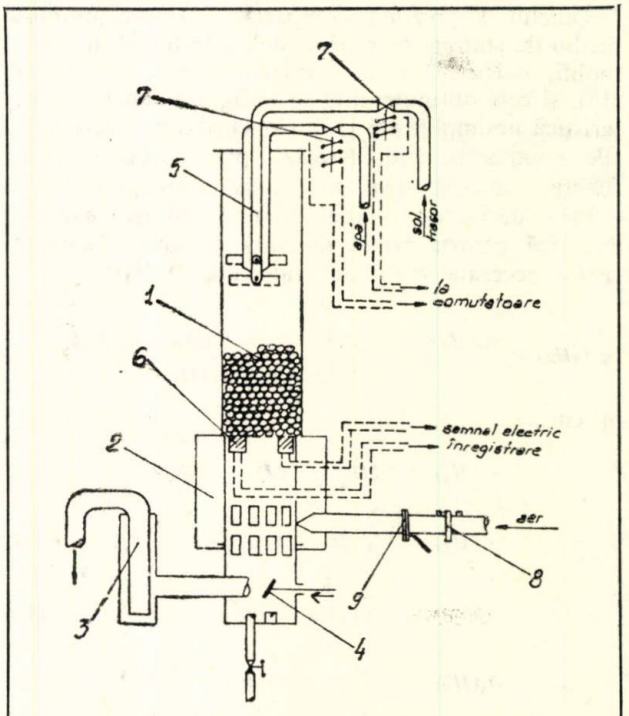


Fig. 2. Schema instalaţiei experimentale:
1 — coloană; *2* — distribuitor de gaz; *3* — sifon evacuare lichid; *4* — dispozitiv de blocare; *5* — distribuitor lichid; *6* — traductor conductometric; *7* — electroventil; *8* — diafragmă; *9* — clapetă reglare debit de gaz.

intrare tangențială în zona centrală și cu perforații cu intrare verticală în zona periferică.

Apa, singurul lichid testat, a fost introdusă deasupra stratului printr-un distribuitor format din două spații separate, unul servind pentru introducerea trasorului. Trasorul, soluție de NaCl cu concentrația de 11,5 g/l, a fost introdus deasupra stratului mobil, ca impuls unitar. Două celule conductometrice, montate la baza stratului, legate în punți Wheasthone, conectate la un înregistrator de mare sensibilitate, au permis determinarea variației în timp a concentrației trasorului în efluent. Atît geometria bazei coloanei, cît și a grătarului de susținere a umpluturii au fost alese astfel încît să nu apară încărcarea stratului mobil cauzată de evacuarea necorespunzătoare a lichidului sau de înecarea grătarului.

Operarea instalației pentru experimentare constă în aducerea în stare hidrodinamică staționară și pregătirea înregistrării cu viteză prestabilită pentru avansul hîrtiei. După intrarea în regim, se comută, prin comanda electroventilelor instalației, de la alimentarea cu apă la alimentarea cu soluție trasoare, pentru timpi mai scurți de o secundă; pentru fiecare experiment, s-a măsurat atît înălțimea stratului mobil, cît și alți parametri hidrodinamici.

Prin folosirea acestui procedeu au fost obținute curbe concentrație trasor — timp, pentru ieșirea lichidului din stratul mobil, pe baza cărora s-a calculat, cu ajutorul relațiilor (28), (29), (30), (11), (10), valoarea criteriului *Pe*, respectiv a coeficientului de amestecare axială; pentru comparare, s-au folosit și relațiile (32) și (33).

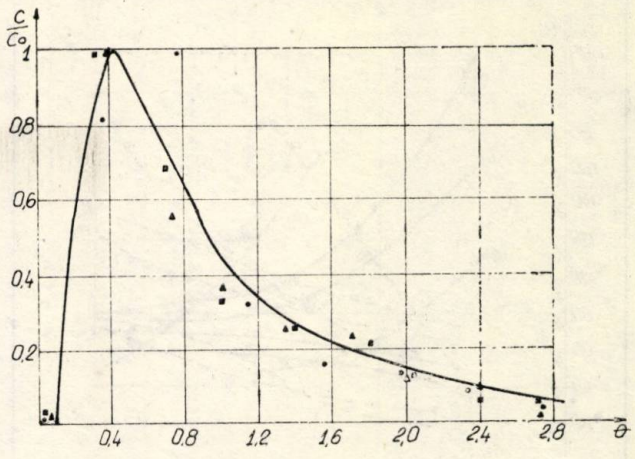


Fig. 3. Curbă de răspuns pentru impuls unitar (umplutură mobilă: bile de polistiren $d_p = 27,5$ mm; $\rho_p = 323$ kg/cm³

Fiecare experiment a fost repetat de mai multe ori, rezultatele date în lucrare reprezentînd valorile medii ale acestora.

Tabelul 3

CALCULUL VALORII CRITERIULUI *Pe* DIN DATE EXPERIMENTALE, CONFORM [10]

Experiența nr. 7

$W_g = 2,04$ m/s; $q_{v,1} = 0,0047$ m³/m²s; $H_0 = 1,8$ dm

Nr. crt.	$\frac{c(\theta)}{c_0}$	θ	$\ln \frac{c(\theta)}{c_0}$	
1	0	0	—	$\sum_3^8 \theta_i = 9,25$
2	1	0,36	0	
3	0,52	0,69	−0,65	$\sum_3^8 \theta_i^2 = 16,3$
4	0,375	1,03	−0,984	
5	0,276	1,37	−0,354	$\sum_3^8 \ln \frac{c(\theta_i)}{c_0} = -9,64$
6	0,23	1,71	−0,47	
7	0,11	2,05	−2,2	$\sum_3^8 \theta_i \ln \frac{c(\theta_i)}{c_0} =$
8	0,05	2,4	−2,99	
9	0,013	2,75		$= -17,5$

Rezultă $m = -1,29$ astfel încît se obține:

$$\begin{cases} \frac{Pe}{4} + \frac{4}{Pe}\delta_1^2 = 1,29 \\ \operatorname{tg} 2\delta_1 = \frac{Pe\delta_1}{2\left(\delta_1^2 - 0,25^2 Pe^2\right)} \end{cases}$$

cu soluția: $\delta_1 = 0,608$; $Pe = 1,75$

Experiența nr. 8

$W_g = 2,2$ m/s; $q_{v,1} = 0,0047$ m³/m²s $H_0 = 1,8$ dm

Nr. crt.	$\frac{c(\theta)}{c_0}$	θ	$\ln \frac{c(\theta)}{c_0}$	
1	0	0	—	$\sum_3^8 \theta_i = 9,2$
2	1	0,34	0	
3	0,63	0,68	0,65	$\sum_3^8 \theta_i^2 = 16,16$
4	0,35	1,02	−1,04	
5	0,26	1,36	−1,347	$\sum_3^8 \ln \frac{c(\theta_i)}{c_0} = -9,87$
6	0,23	1,7	−1,47	
7	0,12	2,04	−2,17	$\sum_3^8 \theta_i \ln \frac{c(\theta_i)}{c_0} =$
8	0,04	2,4	−3,1	
9	0,028	2,72		$= -17,83$

Rezultă $m = -1,31$ astfel încît se obține:

$$\begin{cases} \frac{Pe}{4} + \frac{4}{Pe}\delta_1^2 = 1,31 \\ \operatorname{tg} 2\delta_1 = \frac{Pe\delta_1}{2\left(\delta_1^2 - 0,25^2 Pe^2\right)} \end{cases}$$

cu soluția: $\delta_1 = 0,618$; $Pe = 1,8$

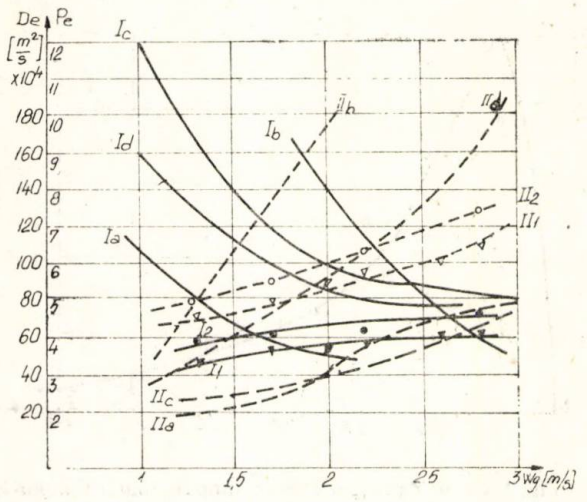


Fig. 4. Dependența numărului *Pe* (I) și a coeficientului amestecare axială (II) de viteza gazului:

1, *2* date proprii (stocastic): $D = 160$ mm; $H_0 = 0{,}36$ m, $dp = 27{,}5$ mm, $\rho_p = 323$ kg/m³

$1 - q_{Vc} = 0{,}0031$ m³/m² s; $2 - 0{,}0071$ m³/m² s

a, *b* după [10]: $D = 300$ mm; $H_0 = 0{,}3$ m; $dp = 25{,}4$ mm; $\rho_p = 173$ kg/m³

$a - q_{Ve} = 0{,}0025$ m³/m²s; $b - q_{Vc} = 0{,}0145$ m³/m²s

c, *d* după [11]: $D = 100$ mm; $H_0 = 0{,}16$ m; $dp = 16$ mm, $\rho_p = 283$ kg/m³

$c - q_{Ve} = 0{,}0038$ m³/m² s; $d - q_{Ve} = 0{,}0154$ m³/m²s

3. Rezultate obținute și interpretarea lor

Compararea curbelor experimentale de răspuns cu cele corespunzătoare modelului difuzional descrise de relațiile (26) și (27) indică o concordanță acceptabilă. Aceasta rezultă din figura 3, în care se prezintă rezultatul unor experiențe în care valoarea criteriului *Pe* s-a calculat cu ajutorul relațiilor (28), (29), (30) și (11), comparativ cu modelul difuzional pentru $Pe = 2$; sînt prezentate și valorile criteriului *Pe* calculate cu modelul stocastic propus.

În tabelul 3 se prezintă calculul valorii criteriului *Pe* pe baza metodei definite prin relațiile (32) și (33), pentru două experiențe considerate și în reprezentarea din figura 3. Panta dreptei $\ln \frac{c(\theta)}{c_0}$ funcție de θ a fost calculată prin metoda celor mai mici pătrate.

Din figura 3 și din tabelul 3, se constată că, între valoarea $Pe = 2$, corespunzătoare modelului difuzional, și cele experimentale, stabilite prin metoda momentelor ($Pe = 1{,}91$; $Pe = 2{,}4$; $Pe = 2{,}2$) sau prin metoda propusă de Chen [10] ($Pe = 1{,}75$; $Pe = 1{,}8$), nu sînt diferențe mari, astfel că în prelucrarea datelor experimentale a fost reținută prima metodă.

Totodată, se observă că valoarea calculată pentru criteriul *Pe* conform modelului dezvoltat în această lucrare este foarte apropiată de valorile obținute prin prelucrarea distribuțiilor experimentale.

Pornind de la aceste constatări, în tabelul 4 se prezintă rezultatele cercetării experimentale efectuate în vederea verificării modelului propus pentru calculul parametrilor amestecării axiale în coloane cu stratul parțial înecat.

În obținerea valorii dispersiei adimensionale σ^2, respectiv a criteriului *Pe*, prin prelucrarea datelor experimentale, s-a folosit un program de calcul.

Din cele prezentate rezultă, că, pentru umplutura folosită, valorile calculate pentru numărul *Pe* conform modelului prezentat aproximează suficient valorile experimentale, fapt ce demonstrează valabilitatea acestuia.

Din datele prezentate se observă, de asemenea, o creștere lentă a numărului *Pe* cu înălțimea stratului dinamic, mărime direct dependentă de viteza fictivă a gazului și de densitatea de stropire cu lichid.

Valorile obținute pentru criteriul *Pe*, calculate conform modelului și din datele experimentale, pot explica rezultatele lui Kuprianov [9], care, operînd cu straturi mobile scurte, raportează valori pentru *Pe* în domeniul (0,11—0,43).

Ușoara creștere a numărului *Pe* cu înălțimea stratului dinamic și, deci, cu viteza fictivă a gazului și densitatea de stropire, prezisă de modelul prezentat, pare să nu fie în concordanță cu rezultatele publicate de Chen [10] și Bespalov. [11]. În acest sens se prezintă compararea din figura 4, din care se poate constata că, la viteze ale gazului de peste 2 m/s, pentru densitățile de stropire specificate, modelul apropie rezultatele experimentale menționate.

La viteze mici ale gazului, apropiate de viteza minimă de mobilitate, este posibil ca lichidul să păstreze o oarecare tendință de curgere „în jos", astfel încît egalitatea probabilităților de trecere, considerată în model, să nu mai fie adevărată, fapt ce poate depărta valorile calculate teoretic de cele experimentale. Pe de altă parte, atunci cînd crește viteza gazului sau densitatea de stropire, crește și înălțimea stratului mobil, care determină creșterea valorii numărului *Pe* și, totodată, a activității stratului, cu efectul măririi timpului de staționare și, respectiv, a coeficientului de amestecare axială, ceea ce determină reducerea numărului *Pe*, astfel că evoluția valorilor acestuia este determinată de compensarea celor două procese. Aceste aspecte rezultă și din datele din tabelul 5, luate după Kovali [12], care indică creșterea numărului *Pe* cu înălțimea stratului dinamic.

Tabelul 5

DATE PRIVIND AMESTECAREA AXIALĂ ÎN STRAT MOBIL ÎNECAT [12]

Nr. crt.	W_g, m/s	$q_{v,1}$, m³/m³ s	d_p, mm	ρ_p, kg/m³	H_s, m	*Pe* [experimental]	*Pe** [stocastic]
1	2,92	0,0154	16	283	0,08	1,9	1,6
2	2,92	0,0154	16	283	0,30	5,9	3,9

* Calculat conform modelului considerînd $H_d = 2H_0$

Tabelul 4

DATE PRIVIND AMESTECAREA AXIALĂ ÎN STRAT MOBIL PARȚIAL ÎNECAT (UMPLUTURĂ MOBILĂ: SFERE PST d_p = 27,5 mm, ρ_p = 323 kg/m³)

Nr. crt.	W_g, m/s	$q_{v,1}$ m³/m²s	H_0, m	H_d, m	σ^2 —	Pe (experim.)	Pe (stocas.)	Dl*, m²/s
1	1,31	0,0031	0,18	0,20	0,634	1,55	2,1	0,0054
2	1,31	0,00471	0,18	0,205	0,64	1,51	2,1	0,0056
3	1,31	0,00628	0,18	0,21	0,62	1,64	2,2	0,0055
4	1,71	0,0031	0,18	0,21	0,580	1,91	2,20	0,0055
5.	1,71	0,00471	0,18	0,21	0,62	1,65	2,2	0,0055**
6.	1,71	0,00628	0,18	0,22	0,475	2,75	2,3	0,0055
7.	2,05	0,00471	0,18	0,21	0,512	2,4	2,2	0,0055
8.	2,19	0,00471	0,18	0,23	0,545	2,17	2,4	0,0055
9.	2,19	0,00628	0,18	0,23	0,428	3,3	2,4	0,0055
10.	2,6	0,0031	0,18	0,28	0,518	2,4	2,6	0,0063
11.	2,6	0,00471	0,18	0,30	0,56	2,1	2,8	0,0063
12.	2,6	0,00628	0,18	0,33	0,53	2,25	2,95	0,0066
13.	2,6	0,00785	0,18	0,37	0,51	2,35	3,1	0,00712
14.	2,76	0,0031	0,18	0,28	0,6	1,75	2,6	0,0063
15.	2,76	0,00471	0,18	0,31	0,443	3,1	2,85	0,0064
16.	2,76	0,00628	0,18	0,35	0,458	2,65	3,05	0,0068
17.	2,05	0,0031	0,27	0,34	0,385	3,88	3	0,0066
18	2,05	0,00785	0,27	0,41	0,313	5	3,35	0,0074
19.	2,19	0,00785	0,27	0,41	0,357	4,3	3,35	0,0074
20.	2,38	0,00471	0,27	0,39	0,37	4	3,3	0,0071
21.	2,38	0,00628	0,27	0,42	0,45	3,1	3,4	0,0074
22.	2,38	0,00785	0,27	0,44	0,427	3,35	3,5	0,0076
23.	2,6	0,0031	0,27	0,43	0,4	3,65	3,35	0,0077
24.	2,6	0,00628	0,27	0,48	0,37	4	3,6	0,0081
25.	2,6	0,00786	0,27	0,5	0,43	3,3	3,7	0,0082
26.	2,76	0,0031	0,27	0,43	0,313	5	3,5	0,0074
27.	1,31	0,00471	0,36	0,40	0,29	5,5	3,3	0,0073
28.	1,71	0,00315	0,36	0,46	0,278	6	3,6	0,0077
29.	1,71	0,00472	0,36	0,5	0,349	4,5	3,7	0,0082
30.	1,71	0,00628	0,36	0,55	0,270	6	3,8	0,0088
31.	2,05	0,0031	0,36	0,54	0,338	4,7	3,75	0,0088
32.	2,19	0,0031	0,36	0,57	0,338	4,7	3,8	0,0092
33.	2,19	0,00471	0,36	0,62	0,363	4,18	3,95	0,0096
34.	2,19	0,00628	0,36	0,63	0,393	3,6	3,95	0,0098
35.	2,19	0,00785	0,36	0,72	0,315	5	4,15	0,0107
36.	2,6	0,00315	0,36	0,64	0,368	4,1	4	0,0099
37.	2,6	0,00476	0,36	0,66	0,337	4,75	4,1	0,0099
38.	2,76	0,00476	0,36	0,79	0,361	4,1	4,4	0,0113
39.	2,76	0,00628	0,36	0,84	0,37	3,95	4,45	0,0118
40.	2,76	0,00785	0,36	0,9	0,41	3,6	4,6	0,0123
41.	1,71	0,00471	0,45	0,65	0,38	5	4	0,01
42.	1,71	0,00628	0,45	0,71	0,43	3,3	4,1	0,0107
43.	1,71	0,00785	0,45	0,73	0,385	3,8	4,15	0,0109
44.	2,05	0,00471	0,45	0,71	0,333	5	4,1	0,0107
45.	2,05	0,00628	0,45	0,73	0,393	3,65	4,15	0,0109
46.	2,05	0,00785	0,45	0,8	0,396	3,7	4,4	0,00114
47.	2,19	0,00471	0,45	0,78	0,33	4,9	4,35	0,0112
48.	2,19	0,00785	0,45	0,78	0,38	3,7	4,35	0,0112
49.	2,38	0,00628	0,45	0,91	0,33	4,8	4,6	0,0125
50.	2,38	0,00785	0,45	1,0	0,357	4,4	4,7	0,0134
51.	2,6	0,00471	0,45	0,91	0,3	5,4	4,6	0,0125
52.	2,6	0,00785	0,45	1,05	0,31	5,2	4,75	0,014

* Datele din coloana 8 s-au calculat utilizînd datele din coloana 7

În ceea ce privește coeficientul de amestecare axială, valorile calculate sînt ușor superioare valorilor experimentale publicate în [10] și [11] pentru densități de stropire mici și inferioare acestora, pentru densități de stropire mari (peste 0,006 m³/m²s), păstrînd, în principiu, aceleași legi de dependență de parametrii de operare.

Concluzii

— S-a prezentat o metodă de calcul al mărimilor caracteristice amestecării axiale, în strat mobil parțial înecat, bazată pe modelarea curgerii fazei lichide prin strat, cu ajutorul unui proces stocastic discontinuu.

— S-au calculat, teoretic și pe baza datelor experimentale, valorile mărimilor Pe și D_l.

— Cercetarea experimentală, cît și unele date publicate susțin modelul dezvoltat în această lucrare.

Notaţii

D_l — coeficient de amestecare axială, m^2/s

c — concentraţie, $kmol/m^3$

H_d — înălţiimea stratului mobil, m (dm)

H_0 — înălţimea stratului fix, m (dm)

s — argumentul transformatei Laplace

z — argument în dezvoltările (12), (13)

τ — timp, s

θ — timp adimensional

δ_k — valori proprii în ecuaţia (27)

qv_l — densitate de stropire cu lichid, m^3/m^2s

$\overline{w_l}$ — viteza medie de curgere a lichidului, m/s

sh, ch — funcţiile sinus, respectiv, cosinus hiperbolic

Bibliografie

1. DOUGLAS, W. J. M., Chem. Eng. Progr., **60**, 1964, p. 66.
2. CHEN, B. H. şi DOUGLAS, W. J. M., Can. J. Chem. Eng. **46**, 1968, p. 245.
3. KIELBACK, A. W., Chem. Eng. Progr. Symp. Ser., **57**, 35, 1961, p. 51.
4. EPSTEIN, N., Can. J. Chem. Eng. **36**, 1958, p. 210.
5. SLEICHER, C. A. Jr. A. I.Ch.E.J., **5**, 1959, p. 145.
6. MIYANCHI, T. şi VERMEULEN, T., I.E.C., Fundam. **2**, nr. 2, 1963, p. 113.
7. SMIGELSCHI, O., Rev. Chim. (Bucureşti), **26**, nr. 10, 1975, p. 838.
8. RAMM V. M., Absorbţia gazov. Izd. Nauka, Moscova, 1982, p. 484.
9. KUPRIANOV, V. N., Himia i tehnol. toplivi masel. **12**, 1968, p. 7.
10. CHEN, B. H. şi DOUGLAS, W. J. M., Can. J. Chem. Eng., **47**, 1969, p. 113.
11. BESPALOV, A. V., KOVALI, A. J. KULEŞOV, G. D. şi JUKOV, N. A., Teor. osn. him. tehn. **9**, nr. 6, 1975, p. 887.
12. KOVALI, A. J., BESPALOV, A. V. şi KULEŞOV, G. D., Teor. osn. him. tehn., **9**, nr. 2, 1975, p. 312.
13. FLOAREA, O., DOBRE, T., Rev. Chim. (Bucureşti), **35**, nr. 9, 1984, p. 867.
14. GNEDENKO, V. B., BELEAEV, I. K. şi SOLOVIEV, A.D. Metode matematice în teoria siguranţei. Ed. Tehnică, Bucureşti, 1968, p. 83.
15. IORDACHE, O. Procese polistocastice aplicate la fenomenele de transfer, Ed. Academiei, R.S.R., Bucureşti, 1981, p. 55.
16. KAFAROV, V. V., Methodes Cybernetiques et technologie chimique. Ed. Mir., Moscova, 1974, p. 111.

Intrat în redacţie: 20.II.1985

recenzii

* * * Fourier Transform Infrared Spectroscopy. **Spectroscopia în infraroşu cu transformare Fourier.** ed. T. Theophanides D. Reidel Publ. Comp., Dordrecht-Boston-Lancaster, 1984, 192 pag.

Deşi spectrometrul în infraroşu cu transformare Fourier a apărut în laboratoare acum mai bine de 25 de ani în urmă, iar ideea care stă la baza lui cu aproape un secol în urmă, mulţi ani el nu s-a bucurat de o răspîndire largă, în ciuda avantajelor evidente pe care le putea oferi în comparaţie cu spectrometrele în IR dispersive, tradiţionale. În parte, aceasta s-a datorat unor dificultăţi tehnice care au întîrziat perfecţionarea sa şi exploatarea tuturor posibilităţilor pe care le oferea, dificultăţi care au fost depăşite abia în ultimii 8—10 ani. Astăzi, acest instrument a atins, practic, perfecţiunea şi perspectivele pe care le deschide în cercetarea chimică, biochimică, fizică, astrofizică, medicală sau criminalistică sînt deosebit de promiţătoare, dar puţine laboratoare au optat pînă acum pentru această variantă modernă de spectroscopie în infraroşu. Majoritatea laboratoarelor sînt încă dotate cu spectrometre dispersive, care de altfel, au evoluat şi ele mult în ultimul timp.

Cu toate acestea, în laboratoare apar din ce în ce mai frecvent probleme de cercetare a căror rezolvare este de neconceput fără a recurge la această tehnică spectroscopică nouă, ca studiul reacţiilor foarte rapide, măsurarea frecvenţei radiaţiilor vibraţiilor moleculare de foarte joasă energie (între 400 şi 10 cm^{-1}) în complecşi şi cristale, în vederea stabilirii proprietăţilor optice şi electrice ale acestora, caracterizarea „din zbor" a fracţiilor eluate din coloana unui cromatograf, caracterizarea structurală a speciilor adsorbite pe catalizatori şi a unor intermediari din reacţii catalitice, obţinerea unor spectre de rezoluţie foarte înaltă pentru gaze, analiza la distanţă a compoziţiei unor amestecuri de gaze, importantă în controlul poluării aerului etc. Gama aplicaţiilor posibile ale spectroscopiei în IR cu transformare Fourier (tehnică abreviată în literatura internaţională prin FT-IR) este foarte largă şi în foarte multe cazuri cercetarea prin această metodă nu poate fi substituită nici cu spectroscopia în IR tradiţională, nici cu vreo altă metodă.

Ca urmare, cercetarea în acest domeniu s-a extins şi aprofundat mult în ultimii ani, atît în ceea ce priveşte perfecţionarea instrumentaţiei propriu-zise şi a metodelor de studiu, cît şi în privinţa problematicii abordate. Numărul lucrărilor publicate este în continuă creştere, iar numeroase reuniuni ştiinţifice sînt astăzi exclusiv dedicate acestui subiect. Cartea recenzată reprezintă o culegere de prelegeri ţinute de diverşi specialişti în domeniu în cadrul unei şcoli de vară, în 1982 în Canada, sub auspiciile Universităţii din Montreal. Reuniunea a fost dedicată aplicaţiilor industriale, chimice şi biochimice ale spectroscopiei FT-IR. Prelegerile din cadrul reuniunii au fost grupate de editorul cărţii în patru secţiuni. În prima dintre acestea, dedicată, într-un context mai larg, vibraţiilor moleculare, sînt cuprinse două lucrări care tratează problema intensităţii benzilor în IR. O altă secţiune cuprinde cîteva studii asupra instrumentaţiei, dintre care, pentru specialişti, se detaşează aceea dedicată progreselor realizate în ultimii ani în construcţia spectrometrelor FT-IR. Secţiunea cea mai cuprinzătoare se ocupă de interacţiunea metal-moleculă şi de aplicaţiile chimice şi biochimice ale elucidării naturii şi tăriei acesteia. Dintre contribuţiile în această direcţie cuprinse în carte se poate menţiona studierea complecşilor unor metale tranziţionale, a clusterelor metalice ca modele de suprafeţe catalitic-active, a acizilor nucleici şi a efectului legării acestora cu ioni metalici şi a membranelor biologice. Ultima secţiune este dedicată unor tehnici spcifice utilizate în spectroscopia FT-IR (de exemplu, spectroscopia fotoacustică) şi a unor procedee de prelucrare a datelor spectroscopice, dintre care, cu foarte interesante aplicaţii s-a dovedit obţinerea spectrului-diferenţă, mai ales în studiul polimerilor şi al unor medii cu transmisie slabă în IR, cum ar fi mediile biologice sau catalizatorii.

Lucrarea este o introducere în tehnicile FT-IR şi în aplicaţiile industriale şi de laborator ale acestora, care acoperă majoritatea aspectelor principiale şi tehnice care au fost explorate pînă astăzi. Cartea este utilă prin varietatea problemelor abordate, care oferă cercetătorilor interesaţi de această tehnică spectroscopică modernă o privire de ansamblu asupra posibilităţilor pentru rezolvarea unor probleme ridicate de ştiinţă sau economie.

A. BUTUCELEA

MIHAI CIOPEC
OCTAV PÎNTEA
VIOREL BRÎNZOI
MARIA MORARU
KABIR AHMED

Corelarea parametrilor chimico-analitici și fizico-mecanici în efectuarea testelor de coroziune. II

C.Z.: 620.193

Lucrarea abordează probleme de coroziune ce apar în instalațiile de prelucrare a țițeiului, în special în condițiile prelucrării țițeiurilor sulfuroase. S-au testat trei tipuri de oțeluri frecvent folosite în construcția utilajelor, în condiții apropiate de cele impuse de tehnologiile de prelucrare. Rezultatele obținute în ceea ce privește procesele corosive la care au fost supuse materialele încercate au fost corelate cu caracteristicile fizico-chimice ale mediilor prelevate din zonele de maximă coroziune. S-a evidențiat preponderența proceselor corosive declanșate și întreținute prin mecanism electrochimic, în special de fracțiunile apoase prezente. S-a relevat, de asemenea, importanța conținutului de fier din probe, care s-a dovedit cvasi-proporțional cu viteza de coroziune, reprezentînd un parametru analitic ce poate fi corelat de conductibilitatea electrică, pH-ul, conținutul de ioni de clor și conținutul de sulf al mediilor corosive. Testele de coroziune efectuate evidențiază și faptul că responsabilitatea pentru declanșarea, întreținerea și propagarea proceslor corosive nu poate fi atribuită exclusiv vreunui factor, ci constituie rezultanta tuturor factorilor ce conferă corosivitatea mediilor testate.

The present work deals with corrosion that appears in the oil refining plants, especially under the operating conditions of sulphur containing crude. Three types of steel, usually used in the construction of equipments were tested under similar conditions of refining technology. The results obtained in testing materials subjected to corrosion processes were correlated with the physico-chemical characteristics of the medium taken from the maximum corrosion zones. It is evident that the starting and continuation of corrosion process, especially in the fractions containing water, take place through an electrochemical mecanism. The importance of iron content in the medium proved to be quasi-proportional with the corrosion rate, representing an analytial parameter which may be correlated with the electrical conductivity, pH, content of chloride ion and sulphur content of the corrosive medium. The corrosion tests that were carried out emphasize the fact that not only a single factor is responsible for the starting and continuation of the corrosion processes, but all the analytical factors are responsible for the corrosivity of the tested medium.

В работе затронуты вопросы коррозии, появляющиеся в нефтеперерабатывающих установках, в особенности в условиях переработки сернистых нефтей. Были испытаны три типа сталей, часто используемых при изготовлении оборудования, в условиях близких к условиям, предписываемым технологиями переработки. Полученные результаты в связи с процессами коррозии, которым подвергаются испытанные материалы, были коррелированы с физико-химическими характеристками сред из зон наибольшей коррозии. Таким образом выявлено преобладание процессов коррозии, вызываемых и поддерживаемых электрохимическими механизмами, особенно в водных ракциях. Подчёркнуто также значение содержания железа в пробах, которое оказалось квази-пропорциональным скорости коррозии, представляя собою аналитический параметр, который может быть коррелирован с электропроводностью, величиной pH, содержанием ионов хлора и содержанием серы в корродирующих средах. Проведённые тесты по коррозии подчёркивают и тот факт, что ответственность за появление, поддержку и распространение процессов коррозии не может быть приписана исключительно одному фактору, а она является результатом совместного вклада всех аналитических факторов, которые придают корродирующие свойства испытанным средам.

Dr. chim. MIHAI CIOPEC, chim. OCTAV PÎNTEA, chim. MARIA MORARU și ing. KABIR AHMED, Institutul de Petrol și Gaze—Ploiești. Dr. chim. VIOREL BRÎNZOI, Institutul Politehnic—București. Facultatea de Tehnologie Chimică.

Industria de prelucrare a țițeiului se caracterizează prin vehicularea unor mari cantități de fluide, în condiții tehnologice ce facilitează declanșarea și

ntreţinerea unor procese distructive a căror manifestare îmbracă, cel mai frecvent, forma proceselor corosive.

Pentru detectarea şi măsurarea intensităţii proceselor corosive, în scopul depistării punctelor de maximă coroziune şi elucidarea factorilor generatori, această lucrare stabileşte o metodologie de corelare a parametrilor chimico-analitici şi fizico-mecanici cu principalii indici de coroziune. O astfel de metodologie, o dată stabilită şi pusă la punct, ar permite adoptarea unei strategii optime de prevenire şi protecţie anticorosivă.

Rezultatele încurajatoare obţinute într-o primă etapă prin efectuarea testelor de coroziune în regim static [1], au determinat continuarea investigaţiilor, abordînd aspecte legate de teste de coroziune care să se apropie cît mai mult de condiţiile tehnologice din instalaţii.

În acest scop, s-au efectuat diverse tipuri de teste de coroziune, conform unui plan care a cuprins următoarele obiective importante: a) încercări de coroziune în condiţiile de funcţionare a utilajelor, cu scopul de a verifica trei tipuri de oţeluri frecvent utilizate în construcţia utilajelor din rafinării; b) teste gravimetrice de laborator; acestea au fost efectuate în două variante, asupra aceloraşi tipuri de oţeluri, în condiţiile de contact cu materialele corosive prelevate din instalaţiile de prelucrare a ţiţeiului: 1—în regim static, şi 2—în regim dinamic; c) teste electrochimice; acest gen de încercări au urmărit elucidarea tipului de coroziune suferit de materialele folosite şi studiul eficacităţii diverşilor inhibitori de coroziune încercaţi.

Lucrări publicate anterior [1, 2] prezintă parţial, rezultatele încercărilor în regim static şi ale testelor electrochimice de coroziune. În această lucrare se completează aceste date cu rezultatele obţinute în testele „dinamice" de coroziune efectuate atît în condiţiile de funcţionare a utilajelor, cît şi în condiţii de laborator.

Date experimentale cu caracter general

Pentru toate tipurile de încercări au fost folosite trei tipuri de oţeluri, a căror analiză chimică a evidenţiat compoziţia chimică prezentată în tabelul 1.

Analiza metalografică a oţelurilor folosite a condus la rezultatele prezentate în tabelul 2.

Pentru realizarea obiectivelor propuse, s-au montat epruvete de coroziune în diverse zone ale utilajelor de prelucrare a ţiţeiului şi s-au prelevat probe reprezentînd medii corosive din diverse puncte tehnologice, responsabile de declanşarea şi întreţinerea proceselor corosive.

Mediile corosive prelevate din instalaţiile în care procesele de prelucrare sînt de natură diversă au fost supuse unor analize preliminare, ceea ce a permis caracterizarea lor cvasi-completă din punctul de vedere al parametrilor analitici responsabili de declanşarea şi întreţinerea proceselor corosive. Tabelul 3 redă sistematizarea rezultatelor obţinute.

Metodele de analiză folosite au constat, în general, în metode standardizate [3, 4], la care se adaugă metoda cromatografică folosită la determinarea purităţii hidrocarburilor aromate. Fierul din fracţiunile

Tabelul 1

COMPOZIŢIILE ALIAJELOR FOLOSITE ÎN TESTELE DE COROZIUNE

Tipul oţelului	Compoziţia chimică, %								
	C	S	P	Si	Mn	Cr	Ni	Ti	Mo
OL 37 STAS R4400—64	0,27	0,09	0,016	0,24	0,57	—	—	—	—
V—2A STAS 3583—64	0,10	0,06	0,016	0,58	1,57	17,60	11,07	0,66	—
V—4A STAS 3583—64	0,10	0,02	0,016	0,91	1,46	15,40	10,45	0,56	2,11

Tabelul 2

CARACTERISTICILE OŢELURILOR FOLOSITE, EVIDENŢIATE DE ANALIZELE METALOGRAFICE

Tipul oţelului	Rezultatul analizei metalografice	
	neatacat	atacat
OL 37	incluziuni nemetalice: — oxizi punctiformi de punctaj 2 şi 5; — silicaţi nedeformaţi de punctaj 1 şi 5	structură feritoperlitică
V 2A	incluziuni nemetalice: — carburi de punctaj 3, 4 şi 5 — nitruri de punctaj 3 şi 4	structură austenitică
V 4 A	incluziuni nemetalice: — carburi de punctaj 3; — nitruri de punctaj 3 şi 4	structură austenitică

Tabelul 3

CARACTERISTICILE FIZICO-CHIMICE ALE MEDIILOR COROSIVE PRELEVATE DIN INSTALAȚII

Produsul analizat	Utilajul din care a fost prelevat	Conductivitate, μS	pH	Cl^-, mg/l	Fe^{2+} mg/l	Sulf total, p.p.m.	Umiditate, p.p.m.
Fracțiune apoasă	S_{DE}	1000	5,40	1095,5	6,0	500	—
Emulsie	S_{DE}	—	—	—	—	60	—
Fracțiune apoasă	VR_{DA1}	1800	7,85	142	—	400	—
Benzină	VR_{DA1}	0,17	7,10	400	—	370	428
Fracțiune apoasă	VR_{DA2}	1120	7,98	124	—	345	—
Benzină	VR_{DA2}	0,15	7,20	820	—	630	512
Fracțiune apoasă	VA_{PHB}	620	4,40	88,75	1,5	—	—
Benzină	VA_{PHB}	0,13	—	197	4,0	370	218
Fracțiune apoasă	VR_{PHB}	1,6	5,8	110	—	0	—
Fracțiune C_3-C_5	VR_{PHB}	0,01	6,5	0	—	3	—
Benzină reformată	C_{RC}	$0,14\times10^{-3}$	6,5	0	5,6	2	180
Fracțiune C_3-C_5	VR_{RC}	$0,16\times10^{-3}$	7,0	0	—	—	—
Etilbenzen	VR_{CA}	$0,40\times10^{-3}$	7,0	0	0,6	0,9	165
Fracțiune apoasă	VR_{CA}	—	7,0	1050	—	—	—
Benzen	VR_{BTX}	$0,16\times10^{-3}$	7,1	0	4,4	17,2	580
Fracțiune apoasă	VR_{BTX}	620	4,4	64	1,6	3	—
Fracțiune apoasă	VR_{FX}	0,17	5,6	—	2,4	1,3	85

		determinări cromatografice					
		puritate, %	parafine, %	etilbenzen, %	*m*-xilen, %	*p*-xilen, %	alte impurități %
Benzen	VR_{BTX}	96,3	3,7	—	—	—	—
o-Xilen	VR_{FX}	99,43	—	0,06	0,21	0,05	0,25

apoase a fost dozat fotocolorimetric cu orto-fenantrolină [5, 6], iar sulful total a fost determinat prin dozarea dioxidului de sulf rezultat în urma arderii probelor în curent de oxigen. Metoda folosită reprezintă o adaptare pentru produse petroliere a metodei de determinare a sulfului din oțeluri [7].

În principiu, o cantitate determinată de produs petrolier este arsă în curent de aer, folosind dispozitivul din figura 1. Gazele rezultate în acest dispozitiv sînt culese într-o biuretă gradată atașată unui dispozitiv de tip Orsat, cu ajutorul căruia este reținut dioxidul de carbon (și vaporii de apă), astfel încît se dispune de un volum cunoscut de gaz, ce conține SO_2 provenit din sulful impuritate al probei analizate. Barbotînd gazul obținut prin vase ce conțin un volum determinat de soluție oxidantă, în care agentul de oxidare este apa oxigenată, se obține o soluție de acid sulfuric, în biureta de gaz rămînînd numai produși ce nu interesează din punct de vedere analitic. Conținutul de acid sulfuric al soluției astfel obținute este determinat prin titrare conductometrică, cu o soluție alcalină de titru cunoscut, folosind dispozitivul din figura 2.

Pentru a studia în profunzime efectul anumitor agenți corosivi, s-au prelevat și analizat probe de produse petroliere provenite dintr-o instalație de distilare atmosferică, ce prelucrează țițeiuri cu conținut diferit de sulf. Caracterizarea analitică a acestor produse este prezentată în tabelul 4.

Rezultate și discuții

Cu ocazia reviziilor capitale, s-au montat epruvete de coroziune, a căror formă este prezentată în figura 3, împreună cu dispozitivul de montare; epruvetele din OL 37, V 2A și V 4A au fost introduse în următoarele utilaje:

— în schimbătorul de căldură S_{DE}, din instalația de desalinare electrică, în manta și în casetă; în acest utilaj apa tratată ce urmează a fi folosită în procesul de desalinare este introdusă prin țevi la 20°C și 15 at și se preîncălzește cu ajutorul emulsiei provenită de la desalinare (apă cu urme de țiței) introdusă prin manta la 100°C și 7 at;

— pe talerele *I*, *II* și *III* ale coloanei C_{DA_1} de dezbenzinare a țițeiului desalinat; vîrful coloanei este

Tabelul 4

PARAMETRII ANALITICI AI PRODUSELOR PETROLIERE PRELEVATE DINTR-O INSTALAȚIE DE DISTILARE ATMOSFERICĂ

Tipul produsului	Conductibilitate electrică, μS	Aciditate organică, mg KOH/100 ml	Sulf total, p.p.m.	Fier, p.p.m.
Țiței desalinat cu sulf	—	—	12 100	55
Benzină I DA	0,034	1,402	400	0
Benzină II DA	0,054	1,213	320	—
Petrol	—	—	—	0,40
Motorină I	0,090	9,200	2 200	—
Motorină II	0,075	8,800	2 100	3,70
Păcură	—	—	4 400	0
Țiței desalinat fără sulf	—	—	—	0,5
Benzină I	0,030	0,280	280	3,0
Benzină II	0,027	1,084	180	0
Petrol	—	—	—	0,36
Motorină I	0,010	9,200	1 700	4,6
Motorină II	0,030	8,600	1 800	—
Păcură	—	—	4 400	4,25

menținut la 120°C și 1,5 at, iar baza sa, la 180°C și 1 at; probele de medii corosive au fost prelevate din vasul de reflux VR_{DA_1} al coloanei și au constat atît din benzină, cît și din fracțiune apoasă;

— pe talerele *I*, *II* și *III* de la vîrful coloanei C_{DA_2} de distilare atmosferică, a cărei bază a lucrat la 330° și 0,8 at; probele de medii corosive, constînd din fracțiune apoasă și benzină, au fost prelevate din vasul de reflux VR_{DA_2} al coloanei de distilare atmosferică;

— în schimbătorul de căldură S_{PHB}, coloana C_{PHB} și vasul de reflux VR_{PHB} ale instalației de purificare a benzinei prin hidrogenare; se remarcă condițiile drastice de funcționare a utilajului S_{PHB}; prin țevi circulă benzină purificată de sulf la 350°C și 27 at, iar prin manta, benzină depentanizată, de la distilare atmosferică impurificată cu sulf cu adaos de hidrogen (în vederea purificării); probele de medii corosive destinate testelor de coroziune au constat din fracțiuni apoase și benzină fără sulf, prelevate din vasul de alimentare VA_{PHB} și vasul de reflux VR_{PHB} al coloanei C_{PHB};

— în schimbătoarele de căldură S_{RC}, coloana C_{RC} și vasul de reflux al acesteia VR_{RC} din instalația de stabilizare a benzinei de reformare catalitică; probele de medii corosive prelevate au constat din benzină reformată stabilizată de la baza coloanei și din fracțiunea apoasă din vasul de reflux al coloanei;

— în complexul de concentrare a aromatelor: în condensatorul S_{CA} și vasul de reflux VR_{CA} al coloanei de separare a etilbenzenului; în coloana C_{BTX}, condensatorul S_{BTX} și vasul de reflux VR_{BTX} al acesteia din instalația de separare a benzenului de tolueni și xileni; în instalația de fracționare a xilenilor, în vasul de reflux VR_{FX} al coloanei de separare a xilenilor; probele de medii corosive au fost prelevate din vasele de reflux enumerate și au constat din fracțiuni apoase, etil benzen, benzen și orto-xilen.

Epruvetele montate în utilajele menționate au fost adevărați „spioni" supuși acelorași „suplicii" corosive ca și materialele utilajelor respective, timp de 360 de zile. După recuperarea epruvetelor mon-

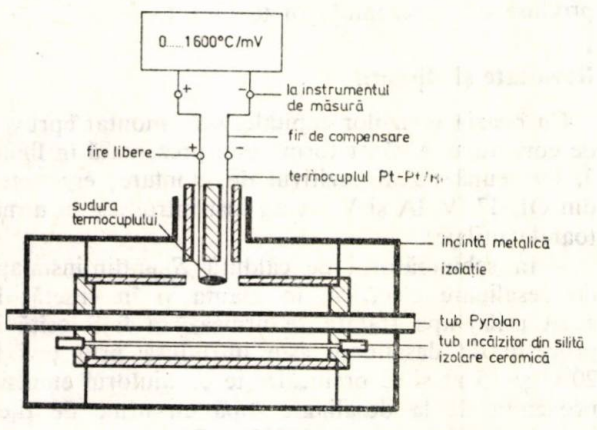


Fig. 1. Dispozitivul de ardere a probei de produs pentru determinarea sulfului total.

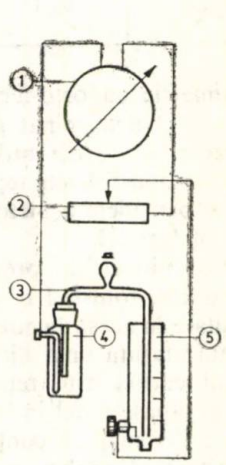


Fig.2. Dispozitivul de titrare conductometrică a soluției acide obținute prin oxidarea SO_2, obținut în dispozitivul din figura 1, la SO_3 și absorbția acestuia în apă: *1* — instrument de măsură; *2* — borne pentru conexiuni; *3* — punte electrolitică; *4* — vasul electrodului; *5* — vasul de titrare.

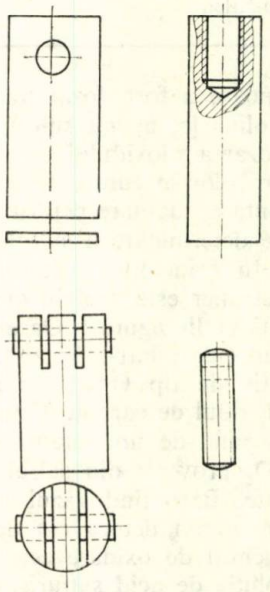


Fig. 3. Forma epruvetelor de coroziune și a dispozitivelor din teflon pentru montarea acestora.

Tabelul 5

REZULTATELE DETERMINĂRILOR METALOGRAFICE EFECTUATE ASUPRA EPRUVETELOR DE COROZIUNE RECUPERATE DIN UTILAJELE ÎN CARE AU FOST ÎN CONTACT CU MEDIILE COROSIVE TIMP DE 360 DE ZILE*

Materialul epruvetei	Utilajul din care a fost recuperată	Rezultatul analizei metalografice	
		neatacat	atacat
OL-37	S_{PHB}	incluziuni nemetalice: — sulfuri de punctaj 5	structură feritoperlitică
	C_{PHB}	incluziuni nemetalice: — oxizi punctiformi de punctaj 3 și 5; — silicați nedeformați de punctaj 3	structură feritoperlitică cu tendință de structură Widmannstäten
	C_{CA}	incluziuni nemetalice: — oxizi punctiformi de punctaj 3; — silicați nedeformați de punctaj 2 și 5	structură feritoperlitică cu tendință de structură Widmannstäten
V-2A	C_{BTX}	incluziuni nemetalice: — oxizi punctiformi de punctaj 3; — silicați nedeformați de punctaj 2 și 5	structură perlitoferitică cu ferită aciculară dispusă în rețea
	manta S_{PHB}	incluziuni nemetalice: — carburi de punctaj 3 — nitruri de punctaj 4	structură austenitică
	casetă S_{PHB}	incluziuni nemetalice: — carburi de punctaj 4 și 5	structură austenitică
	manta VR_{BTX}	incluziuni nemetalice: — nitruri de punctaj 4	structură austenitică
	casetă VR_{BTX}	incluziuni nemetalice: — carburi de punctaj 3 — nitruri de punctaj 4	structură austenitică
V-4A	S_{CA} manta și casetă	incluziuni nemetalice: — nitruri de punctaj 3	structură austenitică

* Analizele metalografice nu evidențiază modificări ale structurilor de bază prezentate în tabelul 2 pentru epruvetele de oțel neexpuse mediilor corosive.

tate, acestea au fost cîntărite, decapate și iar cîntărite. Atît înainte, cît și după decapare epruvetele au fost examinate macroscopic, unele suprafețe fiind fotografiate. Asupra unor epruvete s-au efectuat determinări metalografice al căror rezultat este prezentat în tabelul 5.

Constatările făcute în urma examinării epruvetelor recuperate pot fi sintetizate astfel:

— epruvetele recuperate din schimbătoarele S_{DE} de la desalinarea electrică atestă o puternică dependență a proceselor distructive de mediu, de modul de circulație a fluidelor (turbulentă sau laminară) și de tipul materialului de construcție a utilajului. Procesele distructive maxime apar în caseta schimbătorului și constau atît din procese corosive, cît și din procese erosive, indicate de cavitățile ce apar pe epruvete.

În manta, procesele erosive dispar, iar cele corosive se diminuează de 3,2 ori ca intensitate, rămînînd totuși destul de intense. În țevi, procesele distructive sînt esențial corosive și uniforme, cu o intensitate diminuată de 10 ori față de casetă și de 8,8 ori față de manta. În manta, produsele de coroziune sînt preponderent sulfuri, iar în țevi, preponderent oxizi. Așa cum era de așteptat, oțelurile aliate rezistă mult mai bine; oțelul V 4A, practic, nu este corodat în condițiile din schimbătorul S_{DE};

— în coloana de dezbenzinare C_{DA_1}, procesele corosive cele mai intense apar la vîrful coloanei, pe talerele *I*, *II* și *III*. Analiza epruvetelor de coroziune recuperate arată că, dacă notăm cu I_c intensitatea procesului corosiv de pe talerul *I*, atunci pe talerul *II* aceasta va fi 0,82 I_c iar pe talerul *III* va fi 1,15 I_c. Coroziunea apare neuniformă, fiind foarte frecvente ciupiturile provocate — în general — de existența ionilor de clor;

— în coloana de distilare primară a țițeiului C_{DA_2}, coroziunea este foarte intensă pe primele trei talere de la vîrf; procesele corosive sînt de circa trei ori mai intense pe primul taler decît pe cele imediat inferioare. Pe primul taler, procesul distructiv se datorește și eroziunii provocată de circulația vaporilor, fapt confirmat de micile cratere ce au apărut pe epruvetele din OL 37. Depozitele de coroziune evidențiază prezența oxizilor pe talerul I și a sulfurilor pe talerul III. Oțelul V 2A manifestă o rezistență la coroziune de circa 20 de ori mai mare decît OL 37, iar V 4A rezistă de 8 ori mai bine decît V 2A în condițiile vîrfului coloanei C_{DA_2};

— în schimbătoarele S_{PHB}, condițiile foarte drastice se reflectă în procesele distructive suferite de epruvete, atît în manta cît și în țevi, ele fiind erodate și corodate uniform, pe întreaga suprafață. Depozitele

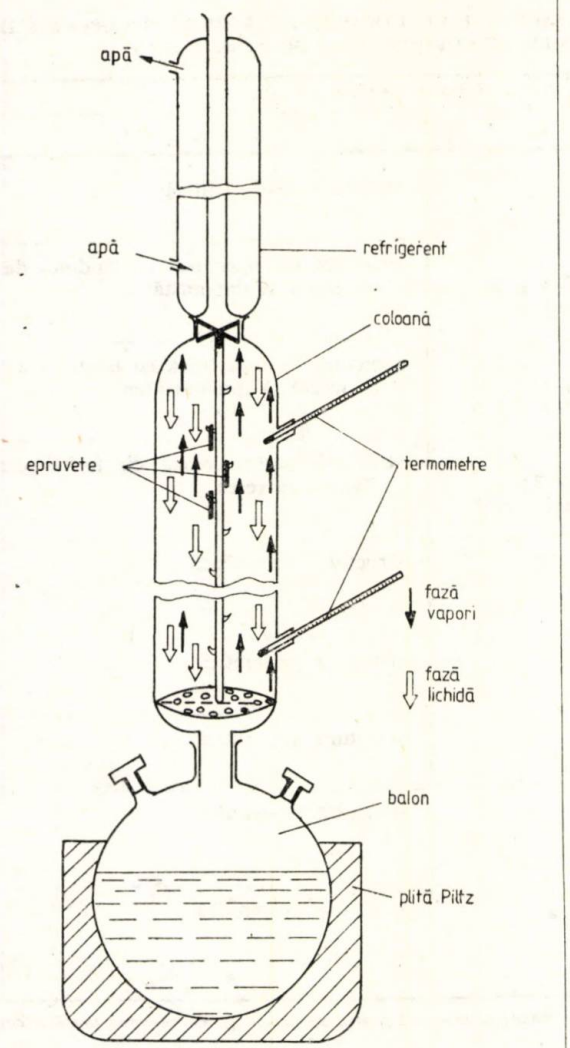


Fig. 4. Coloană destinată determinării vitezei de coroziune în regim dinamic, la diferite temperaturi, în fază lichidă și în fază de vapori.

de coroziune indică mai ales prezența sulfurilor. Deoarece prin manta circulă benzina obținută de la *DA*, impurificată cu sulful din țiței (circa 600 p.p.m.) și cu adaos de hidrogen pentru reacția ulterioară, iar prin țevi circulă benzina din reactorul în care a avut loc reacția sulfului cu hidrogenul (deci aceasta va conține H_2S și H_2O), se observă o coroziune uniformă a capacelor, mai intensă la partea inferioară. Produșii de coroziune fiind cu precădere sulfuri, procesul de coroziune va fi declanșat de sulful din țiței, care se regăsește în benzine. Atacarea mai intensă a părții inferioare a capacului arată că, în această zonă, timpul de contact dintre materia primă și metal este mai mare, deoarece depozitele de sulfuri și oxizi solizi care apar, fiind pulverulente, creează o zonă de stagnare a agenților corosivi, prin îmbibarea lor cu aceștia. Hidrogenul folosit ca adaos duce la fragilizarea țevilor, proces care se suprapune peste acțiunea sulfului, grăbind deteriorarea metalului. În coloana C_{PHB} apar, de asemenea, procese corosive generate de impuritățile cu sulf, confirmate de depozitele de sulfuri de pe epruvetele din OL 37, recuperate de la vîrful coloanei;

— în cazul schimbătorului S_{CA} (în manta) și a vaselor VR_{CA}, VR_{BTX} și VR_{FX}, care sînt vase de reflux pentru benzen, toluen, și respectiv, orto-xilen, se constată apariția unor procese corosive intense, ce se manifestă prin apariția unor cratere de mare extindere, de pe care se exfoliază ușor depozitele de coroziune constituite, în special, din oxizi. Se poate aprecia că acest fenomen este generat de umiditatea produselor depozitate în aceste utilaje: apa ce constituie umiditatea concentrează agenții corosivi apăruți în instalația de extracție a aromatelor, indiferent de agentul de extracție.

Testele efectuate în laborator au avut la bază folosirea acelorași tipuri de oțeluri, procesul de coroziune fiind simulat prin utilizarea produselor petroliere prelevate ca medii corosive din agregatele menționate.

Simularea proceselor de coroziune a avut în vedere, atît reproducerea condițiilor statice din vasele de depozitare, cît și reproducerea condițiilor dinamice, de circulație a fluidelor în stare lichidă și în stare de vapori. Pentru realizarea acestui din urmă scop, s-au construit și utilizat două coloane de laborator, din sticlă, care permit vehicularea mediilor corosive prelevate, în condiții apropiate de cele din instalații. O primă coloană (fig. 4) a permis determinarea vite-

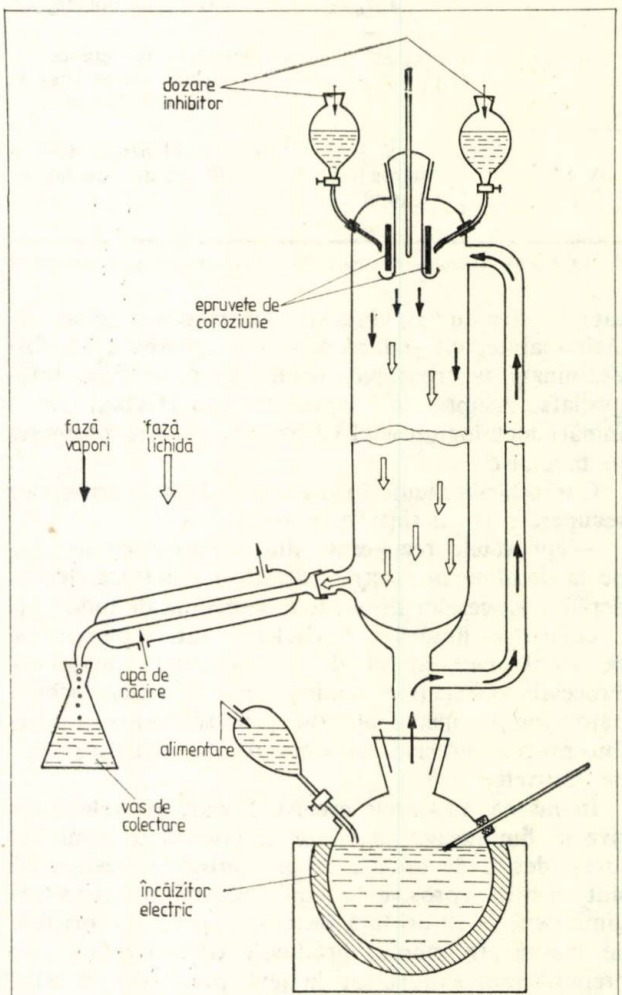


Fig. 5. Coloană destinată încercărilor de coroziune în regim dinamic cu și fără inhibitor de coroziune.

zelor de coroziune în regim dinamic, V^d_{cor}, a celor trei tipuri de oţeluri folosite, la temperaturi diferite, în funcţie de înălţimea la care sînt montate epruvetele în coloană. O a doua coloană (fig. 5) a permis evaluarea eficacităţii diferiţilor inhibitori, prin măsurarea vitezelor de coroziune în medii netratate şi tratate cu doze prestabilite de diverşi inhibitori.

S-a urmărit, în primul rînd corelarea vitezei de coroziune determinată în condiţiile menţionate cu parametrii fizico-chimici şi analitici ai mediilor folosite. O asemenea abordare a avut în vedere evidenţierea ponderii diferiţilor factori fizico-chimici şi analitici în declanşarea şi întreţinerea unor procese corosive.

Vitezele de coroziune în regim dinamic au evidenţiat dependenţa puternică a procesului global de conductivitatea mediului (fig. 6), de *p*H-ul acestuia (fig. 7), de conţinutul în ioni de clor (fig. 8) şi de conţinutul în sulf total (fig. 9). Reprezentările se referă numai la OL 37.

Se observă persistenţa procesului corosiv, chiar la un conţinut redus de ioni ce conferă mediului conductivitate electrică. Variaţia vitezei de coroziune în funcţie de conţinutul de ioni de clor demonstrează că există procese corosive şi în absenţa acestora, datorită altor factori, dintre care foarte importanţi sînt *p*H-ul şi conţinutul total de sulf. Graficele din figurile 6—9 relevă, de fapt, coroborarea celor patru parametri analizaţi în declanşarea şi întreţinerea proceselor corosive; anularea oricăruia dintre cei patru parametri nu duce la eliminarea proceselor de distrugere a metalului. Acţiunea simultană a tuturor parametrilor chimici în declanşarea proceselor corosive se manifestă, în special, în mediile apoase ce conţin cantităţi apreciabile din speciile ionice corosive.

Fracţiunile petroliere, în care o parte din aceste impurităţi sînt insolubile, generează coroziuni intense prin intermediul umidităţii, care concentrează toţi agenţii corosivi menţionaţi. În cazul impurităţilor solubile în fracţiunile petroliere, procesul de coroziune este declanşat, întreţinut şi accelerat direct de aceste impurităţi. Este cazul acizilor organici şi a compuşilor cu sulf.

Pentru a studia în profunzime efectul acestor agenţi corosivi, s-a utilizat o instalaţie de distilare atmosferică, în care s-au supus prelucrării atît ţiţeiuri cu sulf, cît şi ţiţeiuri fără sulf. Determinînd conţinutul în fier al probelor prelevate şi viteza de coroziune a oţelului OL 37 în aceste medii, s-a putut stabili dependenţa grafică a acestor parametri de conductibilitatea electrică, aciditatea organică şi, în special, de conţinutul de sulf. Aceste dependenţe sînt prezentate în figurile 10—13.

Analiza graficelor din figurile 10—13 relevă că cea mai mare importanţă în declanşarea şi întreţinerea proceselor corosive o are sulful şi aciditatea organică, temperatura reprezentînd un factor favorizant al iniţierii şi al propagării proceselor corosive.

Concluzii

Testele de coroziune efectuate pe utilajele afectate corosiv de medii petroliere pun în evidenţă, în primul rînd, existenţa fenomenelor de coroziune electrochimică, generată de prezenţa ionilor de clor, sulf şi hidroniu, care conferă conductibilitate electrică soluţiilor, *p*H-uri mai frecvent acide decît

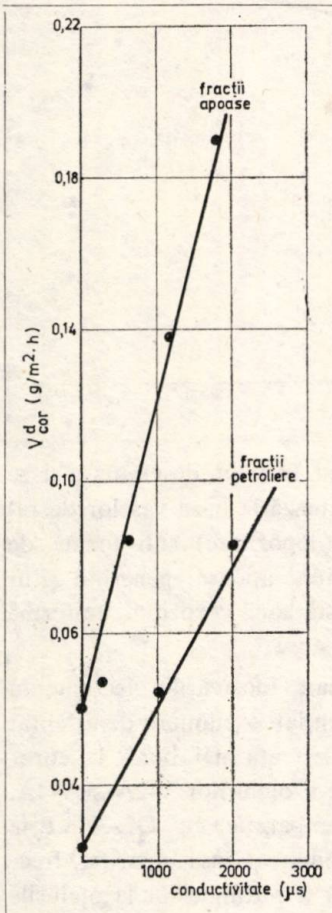


Fig. 6. Dependenţa vitezei de coroziune în regim dinamic a oţelului OL 37 de conductivitatea electrică a mediului.

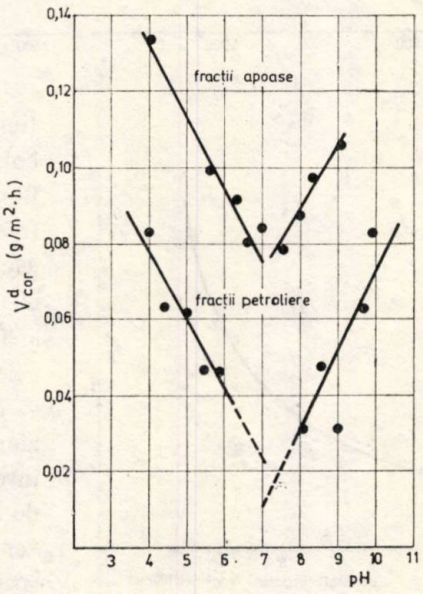


Fig. 7. Dependenţa vitezei de coroziune în regim dinamic a oţelului OL 37 de *p*H-ul mediului.

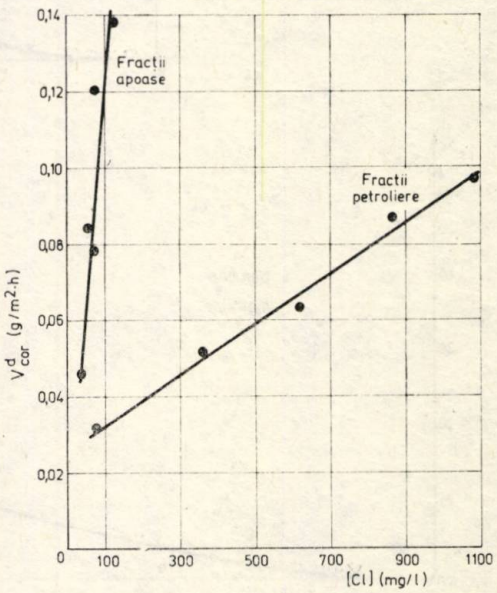


Fig. 8. Dependenţa vitezei de coroziune în regim dinamic a oţelului OL 37 de conţinutul de ioni de clor ai mediului.

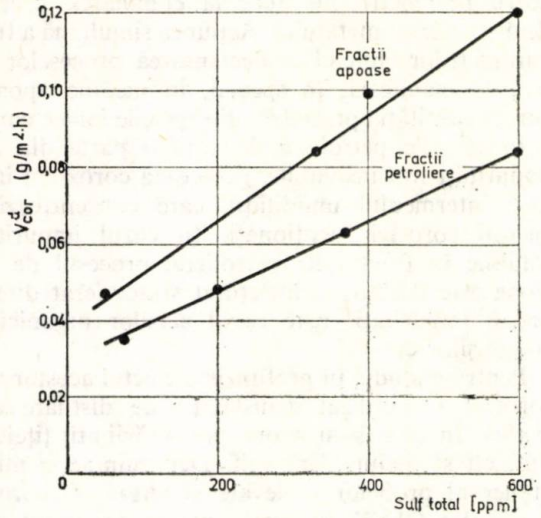


Fig. 9. Dependența vitezei de coroziune în regim dinamic a oțelului OL 37 de conținutul de sulf al mediului.

bazice, dar foarte rar neutre, provocînd, în unele cazuri, coroziuni localizate prin pitting, iar, în altele, distrugeri corosive uniforme.

Toți acești parametri chimici acționează concomitent, în majoritatea produselor, în special în fracțiunile apoase ce conțin ioni de clor, sulf și hidroniu; fracțiunile petroliere lipsite de aceste impurități, cum ar fi fracțiunile constituite din hidrocarburi aromate, generează coroziuni intense prin intermediul umidității, care concentrează toți agenții corosivi menționați. Exemplificarea acestei concluzii este dată de modul în care se corodează vasele de reflux al coloanelor din complexul de concentrare a aromatelor. Astfel, vasele VR_{CA}, VR_{BTX} și VR_{FX} se corodează uniform și intens în partea superioară, în care se formează „solzi" de oxizi proveniți din metalul degradat; de remarcat este faptul că, în zona superioară a acestor vase, nu ajunge niciodată un produs petrolier, dar aici se condensează picături apoase, provenite din umiditatea produselor vehiculate (benzenul: 550 p.p.m. umiditate; etilbenzenul: 165 p.p.m. umiditate). Picăturile, devenite prea mari, cad sub acțiunea forțelor de greutate și se colectează la baza vaselor de reflux (depozitare) sub formă de fracțiune apoasă, generînd și în această zonă coroziuni uniforme și intense.

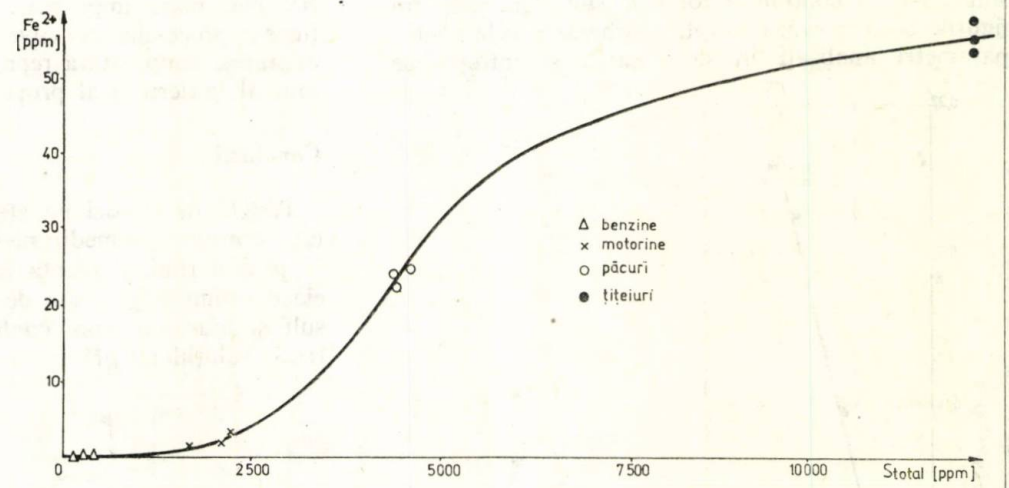


Fig. 10. Dependența conținutului de fier al probelor prelevate din instalația de distilare atmosferică de conținutul de sulf total al acestora.

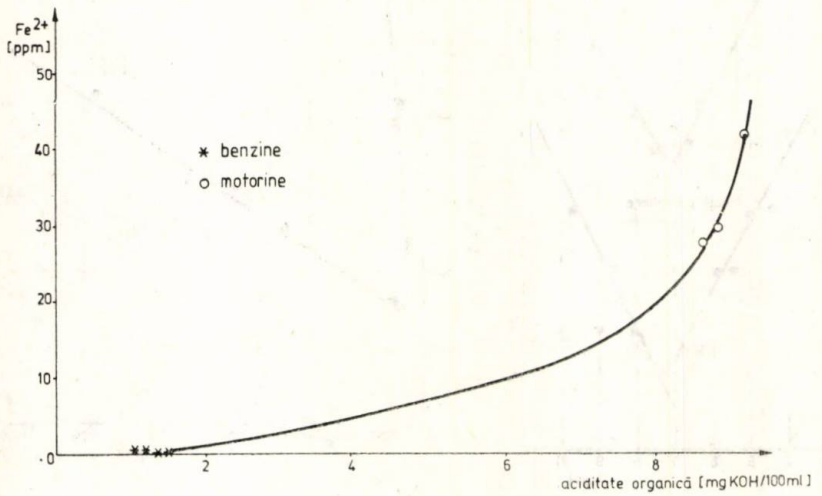


Fig. 11. Dependența conținutului de fier al probelor prelevate din instalația de distilare atmosferică de aciditatea organică a acestora.

Toate încercările efectuate au evidențiat — cum era de așteptat — rezistența mai bună la coroziune a oțelurilor V-2A și V-4A, în comparație cu OL-37. Este de remarcat însă apariția frecventă a pittingurilor la oțelurile speciale în condițiile în care OL-37 se corodează uniform, ceea ce este preferabil, în majoritatea situațiilor.

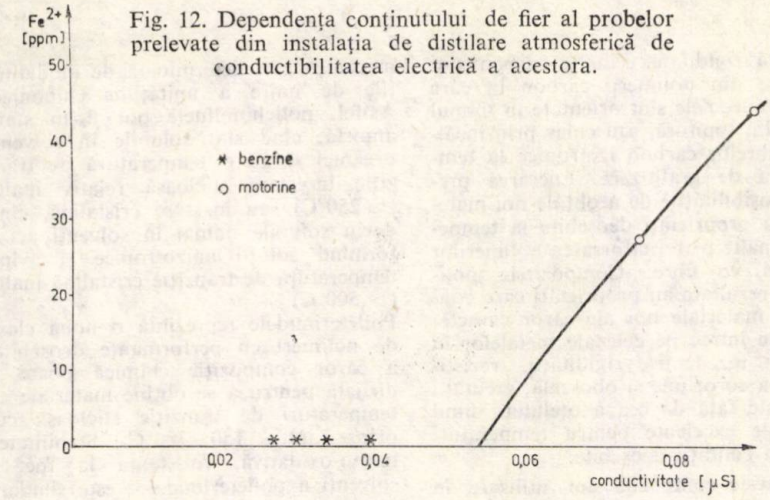


Fig. 12. Dependența conținutului de fier al probelor prelevate din instalația de distilare atmosferică de conductibilitatea electrică a acestora.

Testele de coroziune efectuate arată că, dintre toate metodele folosite, cea mai apropiată de condițiile efective de lucru, deci cea mai eficace, este metoda dinamică, în condițiile în care gradul de recuperare a epruvetelor de coroziune montate în instalații este relativ mic.

Pentru controlul intensității proceselor corosive se poate folosi conținutul în fier al probelor prelevate, parametru analitic care s-a dovedit a fi corelat cvasi-proporțional cu indicele gravimetric. Acest parametru analitic are avantajul de a fi relativ ușor de determinat; în plus, el cumulează contribuția tuturor agenților corosivi la procesul global de degradare. Conținutul în fier al probelor de medii corosive

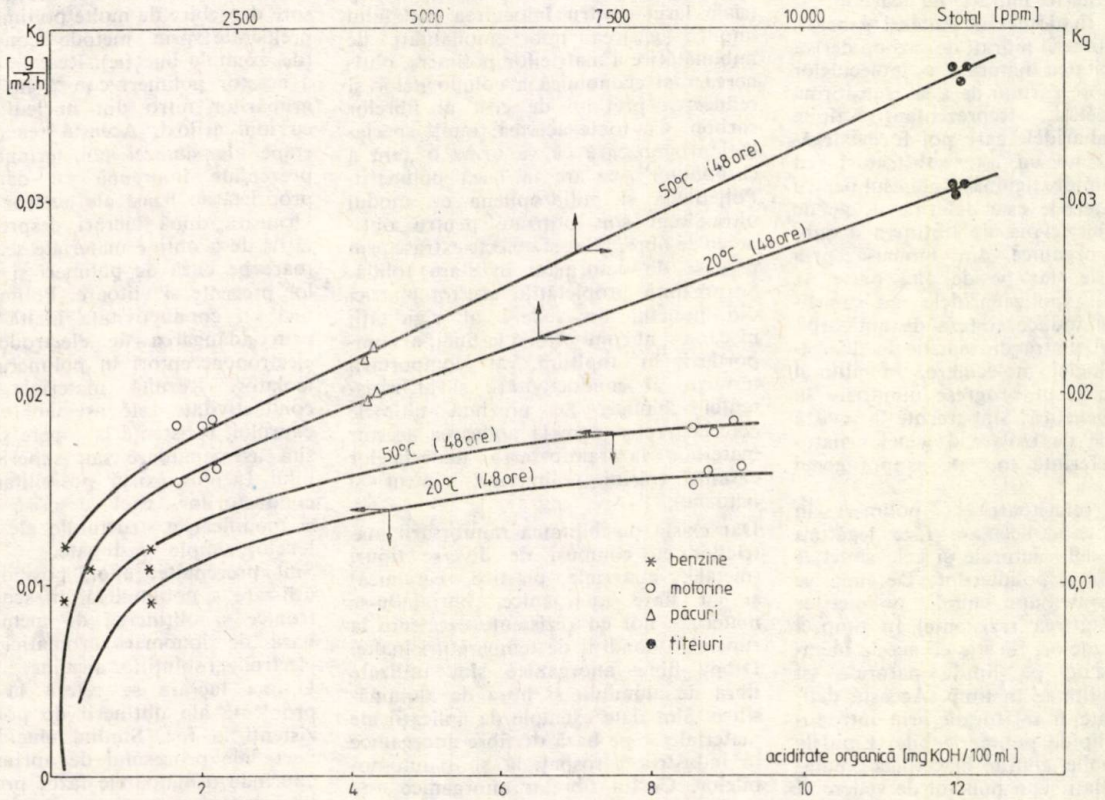


Fig. 13. Dependența vitezei de coroziune în regim static de conținutul de sulf și de aciditatea organică a probelor prelevate din instalația de distilare atmosferică.

În utilajele ce funcționează la temperaturi și presiuni ridicate, mecanismul electrochimic de declanșare și întreținere a coroziunii este completat de mecanismul chimic; în prezența hidrogenului folosit pentru îndepărtarea sulfului, apare și posibilitatea declanșării coroziunii intergranulare a metalului fragilizat. Încercările de coroziune sub tensiune efectuate în laborator, la temperaturi și presiuni obișnuite, în absența hidrogenului, au furnizat rezultate care atestă rezistența la coroziune sub tensiune a materialelor folosite. Acest fapt experimental confirmă rolul important al hidrogenului în degradarea intergranulară a metalului.

prelevate s-a dovedit a fi corelat aproximativ proporțional cu ceilalți parametri analitici responsabili de declanșarea, întreținerea și propagarea proceselor corosive.

Bibliografie

1. CIOPEC, M., PÎNTEA, O. și NEAGOE, Ș., Buletinul Inst. Petrol și Gaze, 34, 1, 1982, p. 51.
2. BRÎNZOI, V., CIOPEC, M. și KABIR AHMED, Buletinul Inst. Petrol și Gaze, 36, 2, 1984, p. 67.
3. ***Biblioteca Standardizării, Seria A, 52, Produse petroliere. Metode de analiză, Colecție STAS, Ed. Tehnică, București, 1972.
4. SANDELL, E. B., „Colorimetric Determination of Traces of Metals", 3rd Edition, Intersc. Publ., Inc., N.Y., 1959, p. 522.
5. McCOY, J. W., „The Inorganic Analysis of Petroleum", Chemical Publishing Co., Inc., N.Y., 1962, p. 146 și 227.
6. POPA, G. și MOLDOVEANU, S., „Analiza chimică cantitativă cu reactivi organici. Ed. Tehnică, București, 1969, p. 288.
7. ***STAS 1457—66, Oțeluri și fonte. Determinarea conținutului de carbon și sulf total.

Intrat în redacție: 26.VII.1984

recenzie

* * * Contemporary Topics in Polymer Science. **Subiecte actuale în ştiinţa polimerilor.** Ed. E. J. Vandenberg. Plenum Press, New York, 1984, 458 pag.

Volumul cuprinde lucrările prezentate la cel de-al XI-lea Simpozion de polimeri, care a avut loc la Puerto-Rico, în perioada 20—24 noiembrie 1982, organizat de American Chemical Society. Tema simpozionului a fost „Polimeri de înaltă performanţă", lucrările abordînd rezultatele şi tendinţele principale referitoare la aplicaţiile polimerilor în tehnică.

Subiectele celor 14 lucrări pot fi încadrate în două mari clase: biopolimeri şi polimeri cu proprietăţi deosebite în condiţii de temperatură înaltă.

Din prima clasă, se prezintă proprietăţile remarcabile ale unor materiale naturale, polimerii hidraţi de carbon, şi realizările în domeniul sintezei genelor. Astfel, polimerii hidraţi de carbon derivă din capacitatea naturală a moleculelor de hidraţi de carbon de a se transforma în poliacetali. Reprezentanţii tipici sînt polizaharidele care pot forma legături covalente cu alte substraturi (cu proteine, lipide, lignină). Interesul pentru aceste materiale este determinat, pe de o parte de nevoia de obţinere a substanţelor organice din biomasă prin bioconversie, iar pe de altă parte de faptul că expolizaharidele au capacitatea de a induce sinteza de anticorpi, fiind astfel piatra de temelie în dezvoltarea biologiei moleculare. În ultimul timp, s-au făcut progrese uimitoare în ingineria genetică. Sînt trecute în revistă tehnologiile de izolare a genelor naturale, cu referinţe speciale asupra genei interferon.

Lucrarea referitoare la polimeri în straturi monomoleculare face legătura între metodele naturale şi cele sintetice de obţinere a polimerilor. De fapt, se prezintă contribuţia chimiei polimerilor la îmbunătăţirea rezistenţei în timp a biomembranelor. Se ştie că aceste membrane bazate pe lipide naturale îşi pierd stabilitatea în timp. Această deficienţă poate fi înlăturată prin introducerea de lipide polimerizabile. Lipidele polimerizabile conţin diacetilene, butadiene, acrilaţi. Din punctul de vedere al comportării la polimerizare, membranele obţinute sînt sub formă de straturi monomoleculare sau lipsomeri. Aceste membrane pot fi modificate prin adăugare de lipide naturale sau proteine. Membranele astfel obţinute posedă o stabilitate îmbunătăţită şi îşi păstrează şi funcţiile biologice.

Următoarele trei lucrări prezintă ultimele realizări în obţinerea de fibre din polimeri organici care prezintă rezistenţe superioare şi module înalte. Subiectele abordate sînt polimerii şi fibrele carbon şi poliolefine cu module înalte. Polimerii carbon se obţin prin degradarea termică controlată a polimerilor care nu se topesc, urmărindu-se totodată să se păstreze morfologia polimerului iniţial în pofida contracţiei de volum din timpul pirolizei. Se obţin materiale cu rezistenţe mari la eforturi de forfecare şi care prezintă o extraordinară rigiditate. Fibrele carbon sînt obţinute din polimerii carbon în care macromoleculele sînt orientate în timpul filării din topitură, sau chiar prin încălzirea fibrelor carbon izotropice la temperatura de grafitizare. Lucrarea prezintă posibilităţile de a obţine noi materiale cu proprietăţi deosebite la temperaturi înalte prin ranforsarea polimerilor organici cu fibre. Compozitele polimerice rezultate au proprietăţi care conduc la materiale noi ale căror caracteristici le întrec pe cele ale metalelor în privinţa rezistenţei, rigidităţii, rezistivităţii la coroziune şi oboseală, greutăţii (jumătate faţă de cea a oţelului), fiind materiale excelente pentru temperaturi înalte şi condiţii deosebite.

Deşi aceste compozite sînt utilizate în tehnologia spaţială, aplicaţiile industriale largi pentru înlocuirea metalului implică găsirea unor modalităţi de îmbunătăţire a matricilor polimere, obţinerea mai economică a compozitelor şi reducerea preţului de cost al fibrelor carbon. Cu toate acestea, mulţi specialişti prognozează că va urma o „eră a carbonului", ce are la bază polimerii. Polietilena şi polipropilena cu modul ultra înalt sînt utilizate pentru obţinerea de fibre, filme şi obiecte extrase prin procese de deformare în stare solidă. Se prezintă propietăţile acestor matrici din punctul de vedere al rigidităţii mecanice, al comportării la fluaj, al comportării în topitură, al comportării termice, al conductivităţii şi al rezistenţei chimice. Se prezintă ultimele cercetări referitoare la aplicarea acestor materiale la ramforsarea materialelor casante (răşini polimerice, ciment şi betoane).

Dar există posibilitatea ramforsării matricilor cu compuşi de diverse tipuri (metale, materiale plastice, ceramică) şi cu fibre anorganice, obţinîndu-se materiale noi cu rezistenţe excelente la rupere în condiţii de temperaturi înalte. Drept fibre anorganice sînt utilizate fibra de aluminiu şi fibra de alumină-silice. Sînt date exemple de aplicaţii ale materialelor pe bază de fibre anorganice în industria aerospaţială şi a automobilelor. Costul fibrelor anorganice este similar cu acela al fibrelor de sticlă sau al fibrelor pe bază de polimeri organici. Două lucrări prezintă performanţele unor noi polimeri aromatici. Astfel, se obţin cristale lichide poliesterice cu puncte de topire mai joase pornind de la acid tereftalic şi hidrochinone monosubstituite. Cînd substituienţii de la hidrochinonă sînt clor, metil, *terţ*-butil, sau 1,1-dimetil-hexil, se obţin poliesteri care se topesc încă la temperatură ridicată ($\approx$ 350°C), dar adăugarea unor componenţi alifatici, a acidului *p*-hidroxibenzoic sau a acidului 2,6-naftalendicarboxilic reduce punctul de topire, fiind posibilă prepararea din topitură a cristalelor lichide poliesterice. La 300°C, în aer, cei mai stabili poliesteri hidrochinonici sînt cei ce au drept substituenţi grupe fenil sau *terţ*-butil. Polichinolinele sînt materiale termorezistente a căror morfolgie şi comportare mecanică este determinată de modalităţile de unire a unităţilor chinonice. Astfel, polichinolinele pot fi în stare amorfă, cînd sînt solubile în solvenţi organici şi au o temperatură de tranziţie în stare sticloasă relativ înaltă ($\approx$ 250°C) sau în stare cristalină, cînd devin solubile numai în solvenţi acizi, formînd soluţii anizotropice şi avînd temperatura de tranziţie cristalină înaltă (> 500°C).

Polieterimidele reprezintă o nouă clasă de polimeri cu performanţe deosebite, a căror compoziţie chimică poate fi dirijată pentru a se obţine materiale cu temperaturi de tranziţie sticloasă cuprinse între 150—300°C. Stabilitatea termo-oxidativă, rezistenţa la foc şi solvenţi a polieterimidelor este similară cu aceea a poliimidelor aromatice, dar, spre deosebire de multe poliimide, pot fi prelucrate prin metode convenţionale (de exemplu injecţie). Reacţia de sinteză a acestor polimeri constă în înlocuirea grupărilor nitro din nucleul aromatic cu ioni ariloxi. Această reacţie şi alte etape ale sintezei polieterimidelor sînt prezentate împreună cu date despre proprietăţile fizice ale acestor polimeri. Urmează două lucrări despre posibilităţile de a obţine materiale semiconductoare pe bază de polimeri şi aplicaţiile lor prezente şi viitoare. Polimerii organici cu conductivitate înaltă se obţin prin adăugarea de electrodonori sau electronoacceptori în polimerul organic izolator. Rezultă materiale a căror conductivitate este asemănătoare cu a cuprului, rezistenţa la rupere şi modulul sînt asemănătoare sau superioare oţelului. În plus, există posibilitatea superconductorilor. Sînt descrise structura şi modificările structurale ale poliacetilenelor simple şi dopate.

Sînt prezentate, apoi, posibilităţile de utilizare a poliimidelor în scopuri electronice şi obţinerea de membrane pe bază de ionomeri aromatici necesari electrolizei soluţiilor alcaline.

Ultima lucrare se referă la dificilele probleme ale obţinerii de polimeri rezistenţi la foc. Studiul elucidează aspecte ale procesului de aprindere care cuprinde următoarele faze: preîncălzire, descompunere cu formarea de compuşi volatili şi reziduuri: arderea compuşilor volatili în prezenţa oxigenului; combustia polimerului şi posibilităţile pentru îmbunătăţirea rezistenţei la ardere. Sînt relevate relaţiile dintre inflamabilitate şi structura polimerului pentru polistiren, carbopolimeri, răşini fenol-formaldehihice, poliamide aromatice şi polimeri pe bază de stirilpiridină. Polimerii devin inflamabili prin formarea de structuri reticulate sau de inele aromatice sub influenţa temperaturii.

Cartea se adresează specialiştilor în biopolimeri, polimeri semiconductori, polimeri cu proprietăţi deosebite la temperaturi înalte, iar bibliografia de la sfîrşitul fiecărei lucrări este utilă celor ce doresc să aprofundeze posibilităţile de sinteză şi aplicare a polimerilor de înaltă performanţă.

S. COCA

NISTOR PERESCU
ANCA IONESCU
DĂNUȚ BUJOREANU
VALERIU BĂLAN

Separarea toriului și uraniului printr-un proces continuu de extracție cu solvenți

C.Z.: 546.683:546.791:66.061.51

Lansarea și dezvoltarea ciclului de combustibil nuclear pe bază de toriu, ca alternativă de utilizare îmbunătățită a resurselor de uraniu natural, sînt strict condiționate de disponibilitatea tehnologiei de recuperare și separare înaintată a materialului fisionabil (^{235}U, ^{233}U sau Pu neconsumați și ^{233}U generat) și fertil (Th) din combustibilii iradiați. În lucrare sînt prezentate rezultatele experimentării unui proces continuu de separare a Th și U din soluții acide de azotați cu ajutorul unei faze organice de compoziție: 30% TBP — 60% dodecan — 10% dietilbenzen. Procesul de separare elaborat și testat este o variantă modificată a procesului Thorex acid și permite separarea celor două elemente din combustibilul de oxid mixt (Th, U)O_2 cu un conținut ridicat de U (>15%). Combustibili micști cu o astfel de compoziție apar în cazul conceptului LEU al ciclului Th—U.

The launching and development of the nuclear fuel cycle based on thorium, as an alternative to better use of natural uranium resources are strictly conditioned by the availability of technologies for recovery and enhanced separation of the fisionable material (^{235}U, ^{233}U or Pu unconsummed and ^{233}U generated) and fertile (Th) from irradiated fuels. The paper presents the results of experimenting a continuous process of Th and U separation from nitrates acid solutions by means of an organic phase having the composition: 30% TBP — 60% dodecane — 10% diethylbenzene. The separation process elaborated and tested is a modified form of the "Thorex" acid process and allows the separation of the two elements from the mixt oxide fuel (Th, U)O_2 with a high content of U (>15%). Mixt fuels with such a composition appear in the case of the LEU concept of the Th—U cycle.

Введение и развитие цикла ядерного топлива на основе тория, как улучшенная альтернатива использования ресурсов природого урана, строго обусловлены наличием технологии по рекуперации и усовершенствованному разделению расщепепляемого материала (^{235}U, ^{233}U или Pu оставшихся неиспользованными или генерированного ^{223}U) и тория из облученных топлив. В работе представлены результаты испытаний непрерывного процесса разделения тория и урана из кислых растворов нитратов при помощи органической фазы состава: 30% ТБП — 60% додекана — 10% ди-этилбензола. Разработанный и испытанный процесс разделения является видоизменённым вариантом процесса «Торекс» в кислой среде и позволяет выделить упомянутых два элемента из топлива типа смешанного оксида (Th, U)O_2 с высоким содержанием U (более 15%). Смешанные топлива подобного состава выступают в случае концепции ЛЭУ цикла Th—U.

Problema separării elementelor Th și U între ele și de alte impurități se pune atît în cazul prelucrării anumitor minereuri (în special monazita) cît și, mai ales, al prelucrării combustibililor nucleari iradiați, din ciclul Th—U.

În primul caz, din soluțiile apoase rezultate în urma diverselor variante de tratare a monazitei sau din alte soluții ce conțin cele două elemente alături de diverse impurități, se pot recupera separat Th și U, prin utilizarea aminelor cu masă moleculară mare. Există multe exemple de separare a U (VI) și Th (IV) prin extracții succesive [de exemplu întîi U (VI) cu tri-*i*-octilamină și apoi Th (IV) cu Primene JM-T [1, 2], folosind diferite amine primare, secundare sau terțiare [2—7]. Pentru purificarea înaintată a Th din soluții de acest tip, cel mai utilizat extractant este tributilfosfatul (TBP) [8], existînd, însă, și studii de purificare cu tri-n-ctilfosfinoxid, TOPO [9] acid-di-(2-etilhexil) fosforic HD2EHP [10] și aminooxizi [11, 12].

În al doilea caz, dezvoltarea ciclului de combustibil nuclear pe bază de Th este condiționată, în mod esențial, de disponibilitatea tehnologiei de recuperare și de separare a elementelor utile prezente în combustibilii iradiați. Această filieră de reactoare nucleare poate fi lansată fie cu ^{235}U sau ^{233}U, fie cu Pu, ca materiale fisionabile inițiale, adăugate din exterior. Prin reciclarea cantităților de ^{233}U fisionabil format din ^{232}Th este posibil ca, treptat (cu mici adaosuri la început), ciclul de combustibil să se

Chim. NISTOR PERESCU, ing. ANCA IONESCU, ing. DĂNUȚ BUJOREANU și chim. VALERIU BĂLAN, Institutul de Reactori Nucleari Energetici, Pitești—Colibași.

autoîntreţină, atingîndu-se un echilibru între cantitatea de material fisionabil introdusă şi aceea regenerată în combustibilul iradiat. De aici rezultă în mod evident necesitatea retratării imediate a combustibililor iradiaţi de acest tip.

Atunci cînd se utilizează izotopii fisionabili ai U (atît pentru reactori de tip HTGR, cît şi pentru CANDU cu Th) există două variante de preparare a combustibilului mixt $ThO_2 - UO_2$, şi anume: una denumită HEU, în care necesarul de uraniu fisionabil se realizează cu ^{235}U 93% sau cu ^{233}U 100%, şi alta denumită LEU (ciclul Th-U denaturat), în care necesarul de uraniu fisionabil se asigură cu $^{235}U \leqslant 20\%$ sau cu $^{233}U \leqslant 13\%$.

Ultima variantă, care este mai recentă, a apărut în principal din considerente de neproliferare a armelor nucleare [13, 14] şi impune folosirea unor concentraţii ridicate de UO_2 în ThO_2. Astfel, în combustibilul iradiat, raportul Th:U este de circa 20/1 pentru conceptul HEU şi doar de 3/1 pentru conceptul LEU.

În plus, în ultimul caz, acumularea de plutoniu în combustibilul iradiat este de aproximativ 20 de ori mai mare [15] şi apare, deci, necesitatea recuperării separate a trei elemente diferite, şi anume: toriu, uraniu (ca ^{235}U sau ^{233}U şi ^{238}U neconsumaţi şi ^{233}U) şi plutoniu (generat din ^{238}U). O astfel de situaţie se întîlneşte şi în cazul lansării ciclului Th cu ajutorul plutoniului ca material fisionabil iniţial, aşa cum se preconizează, de exemplu, pentru filiera HWR cu Th cînd, prin utilizarea Pu recuperat din combustibilul iradiat CANDU (cu uraniu natural), se obţin, alături de alte avantaje, reduceri însemnate ale consumului de uraniu natural [16, 17].

Pînă în prezent au fost experimentate mai multe variante de separare a Th şi U de produşii de fisiune şi între ei din combustibili cu un raport Th:U mare (de tip HEU), utilizîndu-se procedeul extracţiei cu solvenţi. Se pot menţiona procedeele de separare numai a izotopului ^{233}U cu hexonă (procedeul „^{233}U") sau cu TBP (procedeul „Interim-23"), de separare selectivă a protactinului şi uraniului cu TBP 5% şi a toriului cu TBP 45% (procedeul Thorex 1) şi de separare şi purificare concomitentă a uraniului şi toriului cu TBP 30—45% (procedeul Thorex) [18—23]. Rezultate bune s-au obţinut prin aplicarea procedeului Thorex (în varianta acidă), cu ajutorul căruia s-au prelucrat, de exemplu, peste 850 t toriu iradiat (recuperîndu-se 1,4 t ^{233}U) în instalaţii destinate iniţial pentru retratarea combustibilului LWR prin procedeul Purex [20, 21]. În aceste prelucrări, însă, concentraţia uraniului în matricea de toriu a fost foarte mică ($\approx 0{,}2\%$ U).

Atunci cînd concentraţia uraniului creşte pînă la zeci de procente, separarea celor două elemente devine mai complicată, avînd în vedere influenţa mutuală a distribuţiei $UO_2(NO_3)_2$, $Th(NO_3)_4$ şi HNO_3 în fazele organice extractante şi posibilitatea ca să apară trei faze lichide în echipamentele de extracţie, în funcţie de natura diluantului, temperatură şi concentraţia Th (IV).

În această lucrare sînt prezentate rezultatele obţinute prin experimentarea unui proces de separare a Th de U prin extracţie cu 30% TBP — 60% dodecan — 10% dietilbenzen din soluţii apoase cu un conţinut de circa 15% U, faţă de Th.

I. Partea experimentală

1. *Reactivi. Aparatură*

Au fost utilizaţi următorii reactivi chimici: $Th(NO_3)_4$ 5 H_2O p.a., Merk (R.F.G.); $UO_2(NO_3)_2 \cdot 6\,H_2O$ p.a., Merk (R.F.G.); $Al(NO_3)_3 \cdot 9H_2O_3$ p.a., Merck (R.F.G.); HNO_3 67% p.a., „Reactivul"-Bucureşti; Na_2CO_3 p.a, „Reactivul"-Bucureşti; KOH p.a., Chemapol (R.S.C.); TBP, pentru sinteză, Riedel de Häen (R.F.G.); dodecan (n-C_{12}, fără olefine), pentru sinteză, Fluka; dietilbenzen 98%, C.P.-Piteşti; mesithylene pentru sinteză, Merck (R.F.G.).

Soluţia apoasă iniţială cu Th şi U a fost obţinută prin dizolvarea unor mostre de combustibil mixt $ThO_2 - UO_2$ în $HNO_3 + HF + Al^{3+}$, compoziţia fiind ajustată la : 220 g Th (IV)/l, 32,75 g U (VI)/l, 6,75 g Al(III)/l, HNO_3 3 M.

Determinarea concentraţiei U(VI) s-a efectuat potenţiometric, spectrofotometric şi prin fluorescenţă de raze X, în funcţie de natura soluţiei analizate şi de domeniul de concentraţie.

Determinarea conţinutului Th(IV) s-a efectuat prin titrare volumetrică cu complexon III pentru concentraţii mari, cuprinse între 0,25 şi 50 g/l, şi prin fluorescenţă de raze X, pentru concentraţii mai mici de 1 mg/ml.

Pentru experimentarea procesului continuu de separare s-au utilizat trei baterii amestecător — decantor, fiecare cu cîte 16 trepte şi o eficienţă de peste 0,7. Alimentarea fluidelor s-a efectuat cu pompe dozatoare cu piston.

2. *Extracţia* $Th(NO_3)_4$, $UO_2(NO_3)_2$, şi HNO_3 *de către* 30% TBP *în diluanţi hidrocarbonaţi*

TBP extrage $Th(NO_3)_4$, $UO_2(NO_3)_2$ şi HNO_3 din soluţii apoase prin formarea de complecşi de solvatare $M^{m+}(NO_3)_m \cdot x$ TBP, unde $x = 2$ pentru $M = UO_2^{2+}$; $x =$ variabil (2, 6, 8 etc.) pentru $M = Th^{4+}$ şi $x = 1$ pentru HNO_3 (la $\leqslant 8$ M HNO_3 şi 30% TBP).

Atunci cînd cele trei specii chimice anorganice se găsesc împreună în concentraţii relativ ridicate în soluţia apoasă, distribuţia uneia este influenţată de prezenţa celorlalte. În condiţii de extracţie comparabile, valorile coeficienţilor de distribuţie a $UO_2(NO_3)_2$ sînt mai mari decît cele pentru $Th(NO_3)_4$ şi variază cu concentraţia HNO_3, care, în ambele cazuri, joacă rol de agent de salefiere. Spre deosebire de $UO_2(NO_3)_2$, la extracţia $Th(NO_3)_4$ cu TBP dizolvat în hidrocarburi lichide, în funcţie de natura diluantului şi de temperatură, pentru anumite încărcări ale fazei organice cu Th (IV), are loc formarea unor polimeri care duc la apariţia unei a treia faze lichide. Această comportare limitează concentraţia maximă de $Th(NO_3)_4$ în faza organică şi, respectiv, concentraţia maximă de $Th(NO_3)_4$ în soluţia apoasă de prelucrat. Ca exemplificare, pentru 30% TBP diluat într-un diluant alifatic de tip kerosen (Amsco 125—82AS [22]), concentraţia maximă de Th(IV) permisă în faza organică pentru a evita formarea unei a treia faze lichide este de 0,28 M Th(IV), în lipsa uraniului şi acidului azotic.

De remarcat faptul că, deşi HNO_3 are rol de agent de salefiere, mărind coeficienţii de distribuţie a

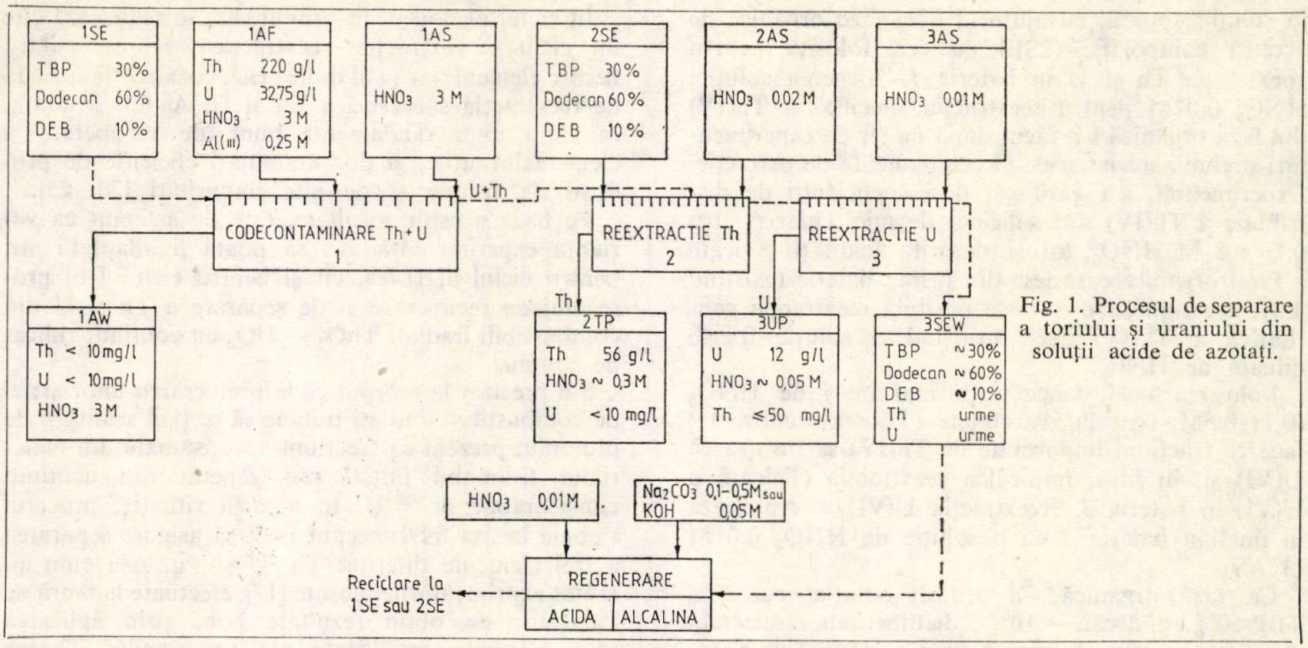


Fig. 1. Procesul de separare a toriului și uraniului din soluții acide de azotați.

$Th(NO_3)_4$, totuși, cu creșterea concentrației de HNO_3, scade concentrația maximă de $(ThNO_3)_4$ în faza organică pentru care se formează o a treia fază lichidă.

Pentru a se reduce posibilitatea formării celei de-a treia faze lichide în condițiile prelucrării unor soluții apoase cu un conținut ridicat de Th (și U), este necesară utilizarea unor diluanți hidrocarbonați aromatici. În acest scop se folosesc derivați alchilbenzenici, ca dietil sau trimetilbenzen (mesitilen) în concentrații de ordinul a 10—15%. Concentrația acestora este limitată din două considerente, și anume, unul datorită stabilității chimice mai reduse (decît *n*-parafinele) și altul datorită coeficienților de distribuție pentru Th (și U) mai mici decît în cazul diluanților alifatici *n*-parafinici. Rezultatele experimentărilor de distribuție efectuate cu soluția apoasă conținînd: 220 g Th(IV)/1; 32,75 g U(VI)/1; 6,75 g Al(III)/1 și HNO_3 3M au arătat, de exemplu, că valoarea coeficientului de distribuție a Th(IV) scade la jumătate, trecînd de la 30% TBP — 70% dodecan la 30% TBP-60% dodecan și 10% dietilbenzen sau mesitilen.

Pe de altă parte, însă, lucrînd cu faza organică 30% TBP-70% dodecan, pentru a se evita formarea unei a treia faze lichide, este necesar să se asigure un raport de faze organic/apos $\geqslant$ 5/l, în timp ce pentru celelalte două faze organice raportul de faze organic/apos poate fi numai $\geqslant$ 3/l (în condițiile în care practic tot conținutul de uraniu este în faza organică).

Pentru 30% TBP — 70% mesitilen se poate lucra și cu un raport de faze organic/apos = 1/l, caz în care, însă, coeficientul de distribuție a $Th(NO_3)_4$ scade foarte mult (aproximativ 0,15), iar cel al $UO_2(NO_3)_2$ este foarte ridicat [practic tot conținutul de uraniu este în faza organică, datorită efectului de salefiere a HNO_3, și $Th(NO_3)_4$].

3. *Descrierea procesului continuu de separare*

Pe baza experimentărilor efectuate și a altor date de distribuție a $Th(NO_3)_4$ și $UO_2(NO_3)_2$ între soluții apoase acide de azotați și faze organice cu 30% TBP în diluanți hidrocarbonați [22], a fost elaborat și testat procesul prezentat în figura 1.

Soluția apoasă inițială (1 AF) are un conținut de U de aproximativ 15% din conținutul de Th, fiind astfel reprezentativă pentru conceptul LEU din ciclul Th-U. Prezența a 0,25 M Al(III) în această soluție se datorește faptului că pentru operația de dizolvare a oxizilor micști se adaugă ioni de aluminiu care să reducă acțiunea corosivă a HF necesar creșterii vitezei de dizolvare a oxizilor în HNO_3. Concentrația de HNO_3 3M este relativ ridicată față de majoritatea variantelor Thorex experimentate [20—22], dar a fost selectată, pe de o parte, pentru a se favoriza coextracția Th(IV) alături de U(VI) și a se evita necesitatea adăugării intermediare a unei soluții concentrate de HNO_3 (13M) în primele trepte ale secțiunii de extracție (spre ieșirea rafinatului), și, pe de altă parte, pentru a se favoriza decontaminarea elementelor utile, Th și U, de principalii produși de fisiune (Zr și Ru).

Datorită posibilității formării unei a treia faze lichide, nu se poate lucra cu încărcarea maximă a solventului și, deci, rămîn cantități importante de extractant disponibil pentru extracția produșilor de fisiune. Valorile globale ale coeficienților de distribuție a acestora sînt minime pentru HNO_3 3M.

În bateria *1* are loc coextracția în 8 trepte a $Th(NO_3)_4$ și $UO_2(NO_3)_2$ în faza organică extractantă și spălarea fazei organice (în celelalte 8 trepte) cu ajutorul unei soluții de HNO_3 3M, care asigură menținerea majorității cantităților de Th și U în faza organică. Rolul operației de spălare este de a reduce antrenarea fizică (care este importantă în cazul sistemului bifazic experimentat) a soluției apoase în cea organică și de a mări decontaminarea de produșii de fisiune care însoțesc Th și U.

În bateria *2* se efectuează reextracția selectivă a $Th(NO_3)_4$ (în 10 trepte) cu ajutorul unei soluții foarte diluate de HNO_3 0,02M (2 AS), în condițiile în care $UO_2(NO_3)_2$ rămîne în faza organică. Tot aici se realizează recuperarea (în 4—6 trepte) cantităților de $UO_2(NO_3)_2$, care trec odată cu Th(IV)

în soluția apoasă, cu ajutorul unei faze organice de aceeași compoziție (2SE) cu cea folosită pentru coextracția Th și U în bateria *1*. Alegerea soluției HNO_3 0,02M pentru reextracția specifică a Th(IV) din faza organică s-a făcut după un șir de experimentări preliminare pe aceleași echipamente de extracție. Experimental, s-a găsit că, deși coeficienții de distribuție a Th(IV) sînt suficient de mici chiar pentru 0,1—0,5 M HNO_3, totuși, datorită acidității ridicate a fazei organice care iese din prima baterie (existînd TBP necomplexat), nu este posibilă reextracția cantitativă a Th(IV) decît utilizînd o soluție foarte diluată de HNO_3.

Folosirea unei concentrații mai mari de HNO_3 (0,1—0,5M, ca în variantele Thorex cunoscute) face ca fracțiuni importante de Th(IV) să însoțească U(VI) și, în plus, împiedică reextracția eficientă a U(VI) în bateria *3*. Reextracția U(VI) se realizează în final în bateria *3* cu o soluție de HNO_3 0,01M (3 AS).

Ca fază organică s-a utilizat soluția cu 30% TBP-60% dodecan — 10% dietilbenzen, selectată pentru a se evita formarea unei a doua faze organice în condițiile unei capacități de prelucrare cît mai mari, a unor coeficienți de distribuție adecvată coextracției $Th(NO_3)_4$ și $UO_2(NO_3)_2$ și a unei stabilități chimice bune pentru solventul folosit care a fost regenerat (cu Na_2CO_3 0,1—0,5 M. sau KOH 0,05 M și cu HNO_3 0,01M) și reciclat.

Rezultate și concluzii

Prin experimentarea procesului descris, s-a urmărit, în special, să se stabilească parametrii necesari separării celor două elemente, Th și U, între ele, cu factori de separare cît mai mari și cu pierderi minime. În condițiile aplicării schemei de proces din figura 1, s-au obținut rezultatele din tabelul 1.

Tabelul 1

DATE PRIVIND PERFORMANȚELE PROCESULUI DE SEPARARE

Element	Concentrație, g/l			Recuperare, %	Factori de separare*,	
	1 AW	2 TP	3 UP		Th	U
Th	0,01	56	0,05	99,8	—	1600
U	0,01	0,01	12	99,8	800	—

* Factorul de separare este definit ca raportul dintre concentrația produsului împărțită la concentrația impurității din soluția finală și concentrația produsului împărțită la concentrația impurității din soluția inițială.

Acestea arată valori ridicate atît pentru randamentele de recuperare, cît și pentru factorii de separare a celor două elemente între ele.

Întrucît s-au prelucrat soluții apoase inițiale de puritate înaltă (cu excepția prezenței Al, care, însă, nu pune probleme de separare), nu au fost obținute date privind gradul de decontaminare a elementelor utile de anumite impurități (produși de fisiune, produși de coroziune etc.). În general, variantele Thorex testate pe cantități considerabile de combustibili iradiați constau din două cicluri de extracție cu solvenți. În primul ciclu se realizează decontaminarea simultană a elementelor U + Th și, apoi, fie reextracția succesivă întîi a Th și apoi a U, fie reextracția lor simultană.

În ciclul al doilea, în primul caz, se realizează cîte un ciclu de extracție—reextracție separat pentru fiecare element, iar în al doilea caz, coextracția urmată de reextracția succesivă a Th și U. Astfel, se obțin, în afara unor randamente bune de recuperare a elementelor utile, și decontaminări eficiente de produșii de fisiune și de alte impurități [20—23].

Pe baza acestor rezultate, este de așteptat ca varianta experimentată aici să poată fi adaptată atît pentru ciclul al II-lea, cît și pentru ciclul I al procesului de recuperare și de separare a Th și U din combustibili iradiați ThO_2 — UO_2 cu conținut ridicat de uraniu.

S-a precizat la început că la prelucrarea unor astfel de combustibili iradiați trebuie să se țină seamă și de plutoniu, prezent ca fracțiuni neconsumate din materialul fisionabil inițial sau generat din cantități considerabile de ^{238}U. În această situație, procesul trebuie în așa fel conceput încît să asigure separarea a trei elemente diferite: Th, U și Pu. Așa cum au arătat exprimentările recente [17], efectuate la scară de laborator, se obțin rezultate bune prin aplicarea unor variante modificate ale procedeului Thorex acid, care nu diferă foarte mult de varianta experimentată în această lucrare. Astfel, de exemplu, după o decontaminare simultană a celor trei elemente și reextracția lor în ciclul I, se poate realiza, în ciclul al doilea, extracția Th și U, în timp ce plutoniul, redus la starea trivalentă, neextractibilă în 30% TBP, rămîne în soluția apoasă. În continuare se efectuează reextracția selectivă a Th și, în final, a U, așa cum s-a arătat.

Bibliografie

1. COLEMAN, C. F., BROWN, K. B., MOORE, J. G. și CROUSE, D. J., Ind. Engn. Chem., **50**, 1958, p. 1756; CROUSE, D. J. și BROWN, K. B., USAEC Report ORNL 2720 (1959); ibidem, Ind. Engn. Chem. **51**, 1959, p. 1461.
2. CROUSE, D. J., BROWN, K. B. și ARNOLD, W. D., USAEC Report ORNL, 1957, p. 2173; BROWN, K. B., COLEMAN, C. F., CROUSE, D. J., BLAKE C. A. și RAYON, A. D., Proc. Second Intern. Conf. Peaceful Uses of At. Energy, Geneva, 1958, UN, Geneva, **3**, 1958, p. 472.
3. RITCHY, G. M. și LUCAS, B. H., J. Metals, **24**, 1972, p. 39.
4. AUDSLEY, A., JAMRACK, W. D., OLDBURY, A. E. și WELLS, R. P., Proc. Second Intern. Conf. Peaceful Uses of At. Energy, Geneva, 1958, UN, Geneva, **3**, 1958 p. 216.
5. SATO, T., J. Appl. Chem. (London), **13**, 1963, p. 254.
6. AWWAL, M. A. și CARSWELL, D. J., J. Inorg. Nuclear Chem., **30**, 1968, p. 1057.
7. HUGHES, K. C. și SINGH, R., Hydrometallurgy, **6**, 1980, p. 25.
8. GARG, R. K., RAGHAVAN, R. V., KARVE, V. M. și NARAYANDAS, G. R., Proc. Intern. Conf. Nuclear Power and Its Fuel Cycle, Salzburg. 1977, Paper No. IAEA-CN-36/384.
9. GUYON, J. C. și MADDISON, B. Mikrochim. Acta, **1**, 1975, p. 133..
10. HAGGAG, A., EL-FEKEY, S. A., EL-MANOON, Y. și SANAD, W. J., J. Radioanal. Chem. **33**, 1976, p. 139.
11. MAKSIMIVIĆ, Z. B. și PUZIC, R. G., J. Inorg. Nuclear Chem. **34**, 1972, p. 1031.
12. EJAZ, M., CARSWELL, D. J., J. Inorg. Nuclear Chem. **37**, 1975, p. 233
13. MERZ, E., Naturwissenscheften, **65**, 1978, p. 424.
14. * * * — IAEA — „Summaries of International Fuel Cycle Evaluation" — INFCE WG 4, 5, 8, Viena 1980.
15. TEUCHERT, E., RÜTTEN, H. J., WERNER, H., HAAS, K. A. și SCHULTEN, R., Report JUL-1569, 1979.
16. SLATER, J. B., AECL — 1982, p. 7753.
17. GRANT, G. R., HOLLIES, R. E., HAWTON, J. J. și SZE, Y. K., Proc. ISEC'83, Denver, Colorado, 1983, p. 86.
18. CULLER, F. L., „Reprocessing of Reactor Fuel and Blanket Materials by Solvent Extraction", Progress in Nuclear Energy, Series III, Proces Chemistry, Vol. 1, Pergamon Press, London, 1956, p. 53.
19. GRESKY, A. T., FERGUSON, D. E., și SMITH, P. E. „Thorium-Uranium Processes", Reactor Handbook (S. M. Stoller și R. B. Ricards, Eds), 2-nd Ed., Vol. II, Fuel Reprocessing, Interscience, New York, 1961, p. 208.
20. JACKSON, R. R. și WALSER, R. L., (Eds.), Report ARH-2127, 1977.
21. ORTH, D. A., Nuclear Tchnol., **43**, 1979, p. 43.
22. VON WACHTENDONK, H. J. și MERZ, E., Proc. ISEC'80, Liege (Belgia), 1980, p. 80—133; VON WACHTENDONK, W. J., Atomwirschaft, Atomtechnik, **23**, 1978, p. 288.
23. KÜCHLER, L., SCHÄFER, L., și WOJTECH, B., Kerntechnik, **12**, 1970, p. 327.

Intrat în redacție: 22 XI 1984

MARIUS MUNTEANU
RADU IATAN
GHEORGHE ENE

Dinamica mașinilor vibratoare de tip pendul sferic inversat, cu mișcare de balans

C.Z.: 621.92

Se studiază mișcarea vibratorie de balans a unui ciur vibrator de tip pendul sferic inversat, antrenat cu ajutorul unui generator de vibrații cu mase neechilibrate. S-au determinat ecuațiile diferențiale ale mișcării organului de lucru considerat ca solid rigid, soluțiile staționare ale ecuațiilor diferențiale, pulsațiile proprii și distribuția traiectoriilor, vitezelor și accelerațiilor suprafeței de lucru. Au fost, de asemenea, stabilite expresiile torsorului de reducere a forțelor transmise fundației. În final, se arată cum pot fi utilizate rezultatele obținute la construirea și exploatarea acestor mașini. Astfel, prin modificarea parametrilor de reglare: unghiul de defazaj între masele neechilibrate, excentricitățile și / sau masele neechilibrate, se pot obține cele mai potrivite distribuții de viteze și accelerații. Metoda de calcul este ilustrată printr-un exemplu. Rezultatele teoretice au fost verificate experimental.

The tumbling stationary vibratory motion of the rigid body of a vibration machine driven by vibration generators with unbalanced masses has been studied. The differential equations of the rigid body with three degrees of freedom, the stationary solutions of the equations and the natural frequency have been determined and the distributions of the paths, velocities and accelerations of the working surface have been established. The expressions of the forces transmitted by the springs to the foundations have been also found. Finally, it is shown how the results obtained can be used to the construction and exploitations of these machines. So, by modifying the phase displacement angle between the unbalanced masses, the eccentricities and/or the values of unbalanced masses, the adequate distributions of velocities and accelerations can be obtained. The calculus method is ilustrated by an example. Theoretical results have been verified by experimental determinations.

В работе изучается вибрационное качательное движение вибрационного грохота типа обратного шаровидного маятника, приводимого в движение при помощи генератора вибраций с неуравновешенными массами. Определены дифференциальные уравнения движения рабочего органа, рассматриваемого как жесткое твердое тело, стационарные решения дифференциальных уравнений, собственные пульсации и распределение траекторий, скоростей и ускорений рабочей поверхности. Установлены также выражения для торсора уменьшения сил, передаваемых фундаменту. В заключение показано, как могут быть использованы полученные результаты при посторении и эксплоатации этих машин. Так, путем изменения параметров регулировки: угла разности фаз между неуравновешенными массами, эксцентричностей и/или неуравновешенных масс, можно добитэься самых подходящих распределений скоростей и ускорений. Метод расчета иллюстрирован примером. Теоретические результаты были экспериментально проверены.

Se consideră ciurul reprezentat schematic în figura 1, format dintr-un ansamblu rigid cu un punct fix, rezemat pe un set de „n" arcuri cilindrice elicoidale identice, dispuse simetric după vîrfurile unui poligon regulat. Ansamblul rigid este format dintr-o carcasă în care se află organul de separare (placă perforată, țesătură din sîrmă etc.), dispozitivele de alimentare-deversare și un arbore vertical cu două mase neechilibrate, defazate cu unghiul α, antrenat de la un motor electric prin intermediul unei cruci cardanice. Arcurile sînt încastrate în punctele de fixare și sînt suficient de rigide în raport cu forțele de antrenare, astfel încît mișcările staționare se află în limitele micilor oscilații. Rezistențele din sistem se neglijează, deoarece pulsația de antrenare se alege, în general, în domeniul postrezonant, iar masa materialului supus cernerii este mult mai mică decît masa ansamblului rigid. Forțele de inerție generate prin rotirea maselor neechilibrate în jurul axei verticale imprimă întregului ansamblu o mișcare vibratorie de balans, ce produce segregarea

Dr. ing. MARIUS MUNTEANU, dr. ing. RADU IATAN și ing. GHEORGHE ENE, Institutul Politehnic—București. Facultatea de Mecanică.

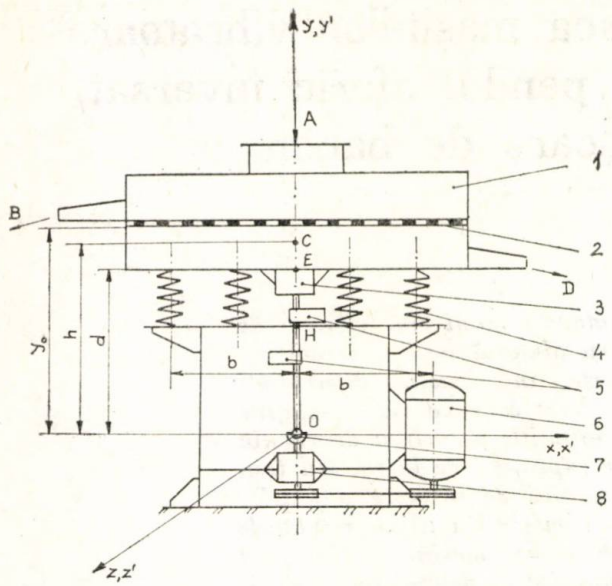


Fig. 1. Schema unui ciur vibrator de tip pendul sferic inversat:

1 — carcasă; *2* — sită; *3* — lagăr; *4* — arc elicoidal; *5* — mase neechilibrate; *6* — motor electric; *7* — cuplaj cardanic; *8* — colivie cu lagăre; *A* — alimentare cu material poligranular; *B* — evacuare reziduu; *D* — evacuare cernut.

și cernerea materialului poligranular aflat pe organul de lucru.

În cele ce urmează se stabilesc parametrii mișcării vibratorii staționare, distribuția traiectoriilor, a vitezelor și a accelerațiilor punctelor organului de lucru, precum și forțele transmise fundației.

Ecuațiile mișcării

Se consideră sistemul de referință $Oxyz$ fix și sistemul de referință mobil $Ox'y'z'$, plasate în punctul fix O. Mișcarea de pendul sferic inversat a ansamblului rigid este complet determinată de trei parametri independenți. Se aleg unghiurile lui Euler, specifice vibrațiilor, ψ, φ, θ, definite ca în figura 2 [1].

Fie un punct $P(X, X')$ al ansamblului rigid, unde $X = [x, y, z]^T$ și $X' = [x', y', z']^T$ reprezintă matricele-coloană ale coordonatelor punctului în raport cu cele două sisteme de referință. Între X și X' există relația:

$$X = [\beta] \cdot X' \tag{1}$$

unde $[\beta]$ reprezintă matricea cosinusurilor directoare dintre cele două sisteme.

Deoarece, așa cum s-a arătat, vibrațiile staționare pot fi considerate în domeniul micilor oscilații, $\cos \psi \approx 1$, $\sin \psi \approx \psi$ etc., astfel încît matricea $[\beta]$ devine:

$$[\beta] = \begin{bmatrix} 1 & -\theta & \psi \\ \theta & 1 & -\varphi \\ -\psi & \varphi & 1 \end{bmatrix}. \tag{2}$$

Ecuația diferențială liniarizată a mișcării, sub formă matriceală, este:

$$[J]\,\ddot{q} + [K]\,q = Q, \tag{3}$$

unde:

$$q = [q_i]^T_{i=1,2,3} = [\psi,\ \varphi,\ \theta]^T, \tag{4}$$

iar $[J]$, $[K]$ și Q reprezintă matricele de inerție, rigiditate și matricea forțelor generalizate.

Întrucît axele sistemului mobil de referință sînt axe principale de inerție, iar expresia energiei cinetice este de forma:

$$E_c = \frac{1}{2}\, q^T [J] \cdot q',$$

se obține:

$$[J] = \begin{bmatrix} J_{y'} & 0 & 0 \\ 0 & J_{x'} & 0 \\ 0 & 0 & J_{z'} \end{bmatrix}, \tag{5}$$

unde $J_{x'}$, $J_{y'}$, $J_{z'}$ reprezintă momentele de inerție ale ansamblului rigid în raport cu axele sistemului mobil $Ox'y'z'$. Așa cum se vede în figura 1, se poate considera Oy' ca axă de simetrie și, deci, $J_{x'} \approx J_{z'} = J$.

Fie punctul $P_i\,(X_i, X_i')$ pe carcasă, în care este încastrat arcul „i", care are constantele elastice k_{x_i}, k_{y_i}, k_{z_i}, după direcțiile Ox, Oy, Oz. Vectorul forței elastice, aplicate în P_i, este:

$$F_i = [k_i]\,\left[[\beta] - [I]\right] X_i', \tag{6}$$

unde:

$$[k_i] = \begin{bmatrix} k_{x_i} & 0 & 0 \\ 0 & k_{y_i} & 0 \\ 0 & 0 & k_{z_i} \end{bmatrix};\quad [I] \text{ — matricea unitate} \tag{7}$$

Ținînd seamă că energia potențială corespunzătoare arcului „i" este:

$$V_i = \frac{1}{2}\, X_p^T\, [K_i]\, X_p,$$

iar expresia forței generalizate corespunzătoare componentei „j" a forței aplicate poate fi exprimată prin relația:

$$Q_j = \frac{\partial V_j}{\partial q_j},\quad j = 1, 2, 3 \tag{8}$$

sau:

$$Q_j = \sum_{r=1}^{3} \sum_{s=1}^{3} F_r \frac{\partial \beta_{rs}}{\partial q_j}\, \xi_s',\quad j = 1, 2, 3 \tag{9}$$

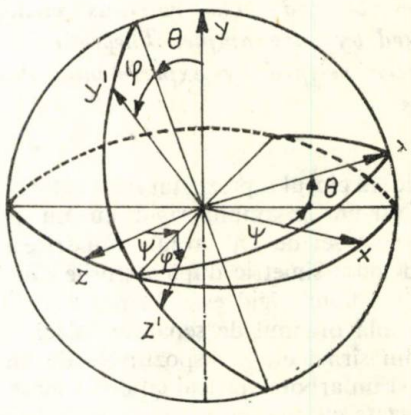


Fig. 2. Schema de generare a unghiurilor lui Euler, specifice vibrațiilor:

ψ — unghiul de viraj; φ — unghiul de ruliu; θ — unghiul de tangaj.

unde $F_1 = F_x$, $F_2 = F_y$, $F_3 = F_z$, $\xi_1' = x'$, $\xi_2' = y'$, $\xi_3' = z'$, iar β_{rs} sînt elementele matricei (2), pentru ansamblul de „n" arcuri, legate în paralel, se obţine:

$$[K] = \sum_{i=1}^{3} [K_i] = \begin{bmatrix} k_{yy} & 0 & 0 \\ 0 & k_{xx} & 0 \\ 0 & 0 & k_{zz} \end{bmatrix};$$

$$k_{yy} = \sum_{i=1}^{n} \left(k_{x_i} z_i'^2 + k_{z_i} x_i'^2\right);$$

$$k_{xx} = \sum_{i=1}^{n} \left(k_{y_i} z_i'^2 + k_{z_i} y_i'^2\right); \qquad (10)$$

$$k_{zz} = \sum_{i=1}^{n} \left(k_{x_i} y_i'^2 + k_{y_i} x_i'^2\right).$$

Sistemul de forţe elastice prezintă un centru principal (un punct în care se intersectează cele trei axe principale ale forţelor elastice) pe axa Oy'. În acest punct, aceste axe coincid cu axele principale de inerţie.

Coordonatele punctelor de încastrare a arcurilor pe carcasă (fig. 1) sînt:

$$x_i = b \cos \frac{2\pi}{n} i; i = 1, 2, \ldots, n;$$

$$y_i' = d; \qquad (11)$$

$$z_i = b \sin \frac{2\pi}{n} i; \; n = \text{număr par.}$$

Ţinînd seama că arcurile sînt egale între ele, rezultă:

$$k_{x_i} = k_{z_i} = k_t; \; k_{y_i} = k. \qquad (12)$$

Pentru un arc elicoidal precomprimat, încastrat la ambele capete, cu unghiul de înfăşurare mai mic de 10°, o relaţie satisfăcătoare între constantele elastice transversală şi longitudinală este [2]:

$$\frac{k_t}{k} \simeq 0{,}847 \left(\frac{D}{H_p}\right)^2, \qquad (13)$$

unde:

D este diametrul mediu de înfăşurare;

H_p — lungimea arcului precomprimat.

Introducînd (11) şi (12) în (10), se obţine:

$$k_{xx} = k_{zz} = k_t n d^2 + \frac{1}{2} k n b^2; \; k_{yy} = n k_t b^2. \qquad (14)$$

În figura 3 este poziţionat sistemul de antrenare prin punctele O_1 (X_{01}', X_{01}'), O_2 (X_{02}, X_{02}') şi centrul de masă C (X_c, X_c'), unde:

$$X_{01}' = [0, l + e, 0]^T; \quad X_{01} = [\beta] X_{01}';$$

$$X_{02}' = [0, l, 0]^T \quad X_{02} = [\beta] X_{02}'; \qquad (15)$$

$$X_c' = [0, h, 0]^T \quad X_c = [\beta] X_c'.$$

Forţele generalizate, perturbatoare, derivă din forţele de inerţie rotitoare cu module constante ce apar ca urmare a rotirii maselor neechilibrate m_{01} şi m_{02}, cu viteza unghiulară constantă:

$$F_{01} = m_{01} \rho_1 \omega^2; \quad F_{02} = m_{02} \rho_2 \omega^2. \qquad (16)$$

Forţele de inerţie proiectate pe cele două sisteme de axe sînt:

$$F_{01}' = [F_{01} \sin \omega t, \quad 0, F_{01} \cos \omega t]^T; \quad F_{01} = [\beta] F_{01}';$$

$$F_{02}' = [F_{02} \sin (\omega t + \alpha), 0, F_{02} \cos (\omega t + \alpha)]^T; \; F_{02} = [\beta] F_{02}'. \qquad (17)$$

Introducînd (17) în (9) se obţin componentele vectorului forţelor generalizate perturbatoare Q:

$$Q_1 = 0;$$

$$Q_2 = \omega^2 M \cos (\omega t + \gamma) - \omega^2 \psi M \sin (\omega t + \gamma); \qquad (18)$$

$$Q_3 = -\omega^2 M \sin (\omega t + \gamma) + \omega^2 \psi M \cos (\omega t + \gamma),$$

unde:

$$M = \sqrt{\rho_1^2 m_{01}^2 (l + e)^2 + \rho_2^2 m_{02}^2 l^2 + 2 \rho_1 \rho_2 l (l + e) m_{01} m_{02} \cos \alpha}; \qquad (19)$$

$$\operatorname{tg} \gamma = \frac{\rho_2 m_{02} l \sin \alpha}{\rho_1 m_{01} (l + e) + \rho_2 m_{02} l \cos \alpha}.$$

Ţinînd seamă de relaţiile (5), (10), (14) şi (18), soluţiile staţionare ale ecuaţiei (3) sînt:

$$\psi = 0;$$

$$\varphi = \Phi \cos (\omega t + \gamma); \qquad (20)$$

$$\theta = -\Phi \sin (\omega t + \gamma),$$

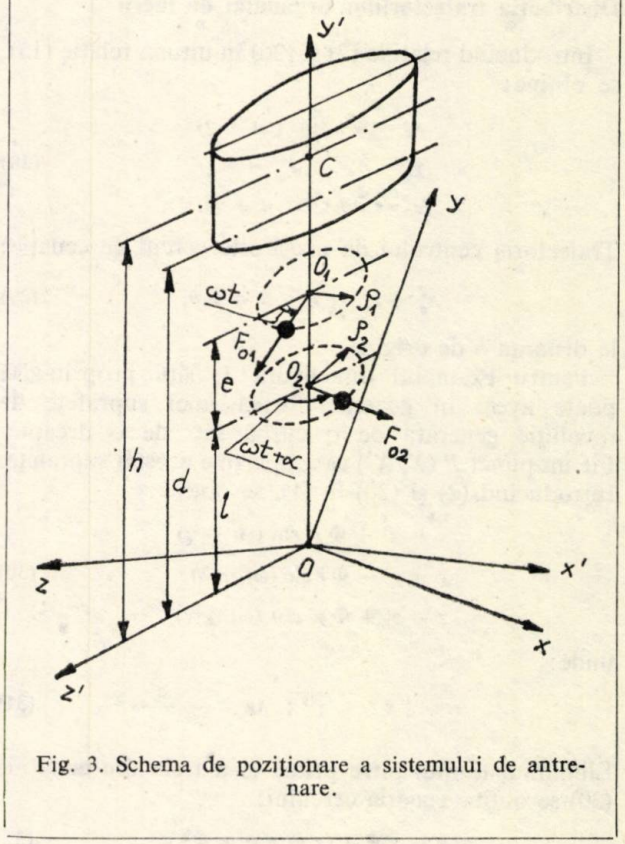


Fig. 3. Schema de poziţionare a sistemului de antrenare.

unde:

$$\Phi = \frac{\omega^2 M}{J(p^2 - \omega^2)}\ ;\ p^2 = \frac{n}{J}\left(k_t d^2 + \frac{1}{2} k b^2\right). \quad (21)$$

Pulsația de antrenare se alege în domeniul postrezonant ($\omega > p$). Pentru $\omega \to \infty$, practic pentru $\omega > 3p$, se obține:

$$|\Phi_\infty| = \frac{M}{J}. \quad (22)$$

Cazuri particulare

Modificarea parametrilor de reglare a sistemului de antrenare duce la obținerea următoarelor relații [rezultate prin particularizarea relațiilor (19)]:

$$a)\ \alpha = 0;\ m_{01} \neq m_{02};\ \rho_1 \neq \rho_2; \quad (23)$$

$$M = m_{01}\rho_1(l + e) + m_{02} l;\ \gamma = 0;$$

$$b)\ \alpha = \pi;\ m_{01} \neq m_{02};\ \rho_1 \neq \rho_2;$$

$$M = |m_{01}\rho_1(l + e) - m_{02}\rho_2 l|; \quad (24)$$

$$c)\ 0 < \alpha < \pi;\ m_{01} = m_{02} = m_0;\ \rho_1 = \rho_2 = \rho;$$

$$M = m_0 \rho \sqrt{(l + e)^2 + l^2 + 2l(l + e)\cos\alpha}\ ; \quad (25)$$

$$\operatorname{tg}\gamma = \frac{l \sin\alpha}{e + l(1 + \cos\alpha)}\ ;$$

$$c1)\ \alpha = 0;\ m_{01} = m_{02} = m_0;\ \rho_1 = \rho_2 = \rho;$$

$$M = m_0 \rho (2l + e);\ \gamma = 0; \quad (26)$$

$$c2)\ \alpha = \pi;\ m_{01} = m_{02} = m_0;\ \rho_1 = \rho_2 = \rho; \quad (27)$$

$$M = m_0 \rho e;\ \gamma = 0.$$

Distribuția traiectoriilor organului de lucru

Introducînd relațiile (2) și (20) în ultima relație (15), se obține:

$$x_c = \Phi h \sin(\omega t + \gamma);$$

$$y_c = h; \quad (28)$$

$$z_c = \Phi h \cos(\omega t + \gamma).$$

Traiectoria centrului de masă este cercul de ecuație:

$$x_c^2 + z_c^2 = R^2;\ R = \Phi h, \quad (29)$$

la distanța h de origine.

Pentru exemplul din figura 1, sita propriu-zisă poate avea, în general, forma unei suprafețe de revoluție generată de o curbă sau de o dreaptă. Fie un punct $P(X, X')$ care aparține acestei suprafețe. Introducînd (2) și (20) în (1), se obține:

$$x = x' + \Phi y' \sin(\omega t + \gamma)$$

$$y = y' - \Phi r \sin(\omega t + \lambda) \quad (30)$$

$$z = z' + \Phi y' \cos(\omega t + \gamma)$$

unde:

$$r = \sqrt{x'^2 + z'^2};\ \operatorname{tg}\lambda = \frac{z'}{x'}. \quad (31)$$

Eliminînd timpul între prima și a treia din ecuațiile (30) se obține ecuația cercului:

$$(x - x')^2 + (z - z')^2 = \Phi^2 y'^2, \quad (32)$$

care reprezintă proiecția traiectoriei punctului M pe planul xOz.

Considerînd ecuațiile parametrice (30) ca un sistem liniar în $\sin\omega t$ și $\cos\omega t$, condiția de compatibilitate, adică anularea determinantului sistemului duce la ecuația planului:

$$\frac{x - x'}{y'}\cos\lambda + \frac{y - y'}{r} + \frac{z - z'}{y'}\sin\lambda = 0, \quad (33)$$

care trece prin punctul $M(x', y', z')$. Traiectoria punctului M este elipsa ce rezultă din intersecția planului (33) cu cilindrul drept de ecuație (32) (fig. 4).

Cosinusurile directoare ale normalei la planul elipsei sînt:

$$\cos\alpha_x = \frac{r}{\sqrt{r^2 + y'^2}}\cos\lambda;\ \cos\alpha_y = \frac{y'}{\sqrt{r^2 + y'^2}}\ ;\ \cos\alpha_z = \frac{r}{\sqrt{r^2 + y'^2}}\sin\lambda. \quad (34)$$

Se observă că planul elipsei este normal la vectorul de poziție $\overrightarrow{OP}$. Pentru a avea o imagine a distribuției traiectoriilor, se consideră coordonatele cilindrice mobile $Or\lambda y'$ ale punctului P, reprezentate în figura 4, unde r și λ sînt definite prin relațiile (31). Din relațiile (34) se observă că pentru a defini planul elipsei este suficient să se cunoască α_y; normala și axa mare a elipsei se află în planul $y'Or$, iar axa mică este paralelă cu planul $x'Oz'$. De exemplu, pentru $\lambda = 0$, punctul P se află pe Ox' și $\alpha_z = \frac{\pi}{2}$, $\alpha_x = \frac{\pi}{2} - \alpha_y$. Expresiile semiaxei mici b_λ și semiaxei mari b_r sînt:

$$b_\lambda = \Phi y';\ b_r = \Phi\sqrt{r^2 + y'^2}. \quad (35)$$

Toate punctele aflate pe cercul de ecuație $r = \text{const.}$, $y' = \text{const.}$, descriu traiectorii eliptice identice, care se obțin prin rotirea planului elipsei în jurul axei Oy'. Punctele aflate pe o dreaptă paralelă la Oy', dată

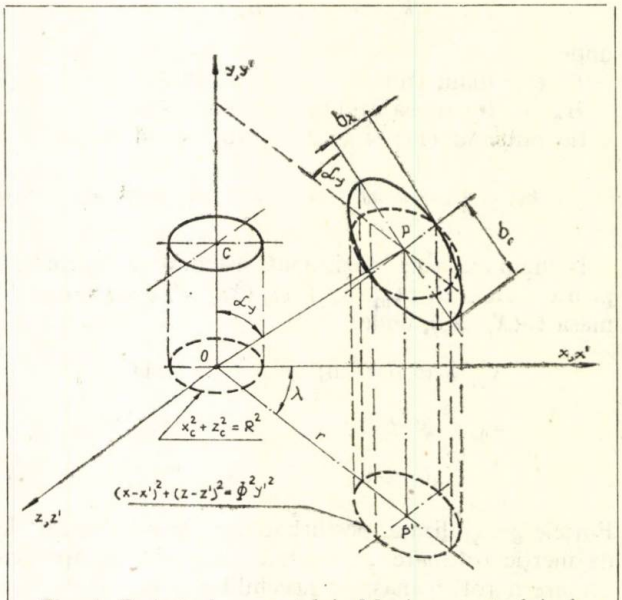


Fig. 4. Traiectoria punctului M și a centrului de masă C.

prin ecuațiile $r = \text{const.}$, $\lambda = \text{const.}$, descriu elipse care prezintă o variație liniară a semiaxei mici și o variație hiperbolică a semiaxei mari, dată de ecuația:

$$\frac{b_r^2}{\Phi^2 r^2} - \frac{y'^2}{r^2} = 1. \tag{36}$$

Punctele aflate pe dreapta variabilă $\lambda = \text{const.}$, $y' = \text{const.}$ descriu elipse cu semiaxa mică constantă, iar semiaxa mare avînd o variație hiperbolică dată de ecuația:

$$\frac{b_r^2}{\Phi^2 y'^2} - \frac{r^2}{y'^2} = 1. \tag{37}$$

Pentru cazul frecvent, reprezentat în figura 1, cînd suprafața de separare este plană, adică $y' = y_0 = \text{const.}$, punctele descriu elipse cu $b_\lambda = \text{const.}$, adică avînd același cerc de generare (32), iar cos α_y este invers proporțional cu OP.

Distribuția vitezelor și accelerațiilor

Proiecțiile vitezei punctului P după axele sistemului de referință fix sînt:

$$\begin{aligned} \dot{x} &= \omega\Phi y' \cos(\omega t + \gamma); \\ \dot{y} &= -\omega\Phi r \cos(\omega t + \gamma + \lambda); \\ \dot{z} &= -\omega\Phi y' \sin(\omega t + \gamma). \end{aligned} \tag{38}$$

Modulul vitezei $\bar{v}$ este:

$$v = \omega \sqrt{y'^2 + r^2 \cos^2(\omega t + \gamma + \lambda)}, \tag{39}$$

iar unghiul de înclinare față de planul xOz este:

$$\operatorname{tg} \xi_v = \frac{r}{y'} \cos(\omega t + \gamma + \lambda). \tag{40}$$

Se observă că $\xi_{v\,\max} = \alpha_y$.

Pentru toate punctele aflate pe suprafața plană $y' = y_0$, componenta vitezei tangentă la cercul (32) are amplitudinea constantă și egală cu $\omega\Phi y_0$. Componenta vitezei după direcția Oy are amplitudinea $\omega r\Phi$, constantă pentru toate punctele aflate pe cercul $r = \text{const.}$, și cu variație liniară de-a lungul dreptei radiale $\lambda = \text{const.}$ Modulul vitezei maxime a punctelor aflate pe cercul $r = \text{const.}$ are aceeași valoare, dată de relația:

$$v_m = \omega\Phi \sqrt{y_0^2 + r^2} = \omega\Phi \overline{OP}, \tag{41}$$

iar pentru punctele aflate pe dreapta $\lambda = \text{const.}$, v_m are o variație hiperbolică, exprimată prin formula:

$$\frac{v_m^2}{\omega^2 \Phi^2 y_0^2} - \frac{r^2}{y_0^2} = 1. \tag{42}$$

Proiecțiile accelerației punctului M pe axele sistemului fix sînt:

$$\begin{aligned} \ddot{x} &= -\omega^2 \Phi y' \sin(\omega t + \gamma); \\ \ddot{y} &= \omega^2 \Phi r \sin(\omega t + \gamma + \lambda); \\ \ddot{z} &= -\omega^2 \Phi y' \cos(\omega t + \gamma). \end{aligned} \tag{43}$$

Modulul accelerației $\bar{a}$ este:

$$a = \omega^2 \Phi \sqrt{y'^2 + r^2 \sin^2(\omega t + \gamma + \lambda)}, \tag{44}$$

iar unghiul de înclinare față de planul xOz este dat de:

$$\operatorname{tg} \xi_a = \frac{r}{y'} \sin(\omega t + \gamma + \lambda). \tag{45}$$

Pentru toate punctele aflate pe suprafața plană $y' = y_0$, componenta accelerației normală la cercul (32) are amplitudinea constantă și egală cu $\omega^2\Phi y_0$. Componenta accelerației după direcția Oy are amplitudinea $\omega^2 r\Phi$, constantă pentru toate punctele aflate pe cercul $r = \text{const.}$ și cu variație liniară pentru punctele aflate de-a lungul dreptei radiale $\lambda = \text{const.}$ Modulul accelerației maxime a punctelor aflate pe cercul $r = \text{const.}$ are aceeași valoare, calculată cu formula:

$$a_m = \omega^2 \Phi \sqrt{y_0^2 + r^2} = \omega^2 \Phi \overline{OP}, \tag{46}$$

iar pentru punctele aflate pe dreapta $\lambda = \text{const.}$, a_m are o variație hiperbolică, dată de ecuația:

$$\frac{a_m^2}{\omega^4 \Phi^2 y_0^2} - \frac{r^2}{y_0^2} = 1. \tag{47}$$

Forțele transmise fundației

Proiecțiile forței care apare în punctul de încastrare $P_i(x_i', d, z_i')$ a arcului „i", egale și de sens opus cu cele din punctul de încastrare a arcului „i" cu placa de fundație, sînt:

$$\begin{aligned} F_{x_i} &= k_t (x_i - x_i') = k_t \Phi d \sin(\omega t + \gamma); \\ F_{y_i} &= k(y_i - d) = -k \Phi b \sin(\omega t + \gamma + \lambda_i); \\ F_{z_i} &= k_t (z_i - z_i') = k_t \Phi d \cos(\omega t + \gamma), \end{aligned} \tag{48}$$

unde:

$$b = \sqrt{x_i'^2 + z_i'^2}\ ;\ \lambda_i = \frac{2\pi}{n} i,\ (i = 1,2, \ldots, n). \tag{49}$$

Modulul forței ce acționează în P_i este:

$$F_i = \Phi \sqrt{k_t^2 d^2 + k^2 b^2 \sin^2(\omega t + \gamma + \lambda_i)} \tag{50}$$

Torsorul de reducere a acestui sistem în raport cu punctul E sau H este format dintr-o forță rezultantă rotitoare și un cuplu rezultant rotitor. Componentele rezultantei sînt:

$$\begin{aligned} \mathcal{R}_x &= nk_t \Phi d \sin(\omega t + \gamma); \\ \mathcal{R}_y &= 0; \\ \mathcal{R}_z &= nk_t \Phi d \cos(\omega t + \gamma), \end{aligned} \tag{51}$$

cu modulul:

$$\mathcal{R} = n k_t \Phi d. \tag{52}$$

Pentru a stabili cuplul rezultant, se observă că sistemul de componente verticale variabile formează $n/2$ cupluri cu variație armonică, așa cum se vede în figura 5, unde s-a reprezentat ansamblul componentelor verticale la momentele $t_k = \frac{k\pi}{\omega} - \frac{\gamma}{\omega}$, $(k = 0, 1, 2, \ldots)$.

Cuplul rezultant este:

$$\mathfrak{M} = \frac{n}{2} k \Phi b^2. \tag{53}$$

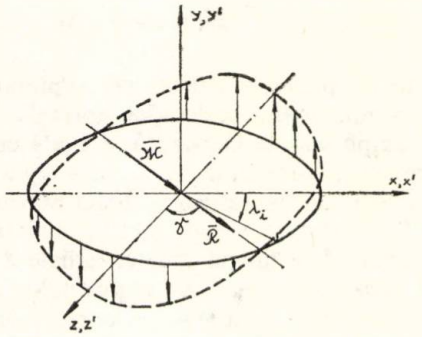


Fig. 5. Torsorul de reducere a forțelor elastice și distribuția componentelor verticale.

Torsorul de reducere a forțelor elastice transmise fundației este format din vectorii rotitori $\mathfrak{R}$, $\mathfrak{M}$.

Exemplu de calcul

Se consideră un ciur vibrator reprezentat schematic în figura 1, proiectat și realizat în cadrul Institutului Politehnic — București și utilizat pentru cernerea materialelor poligranulare uscate sau pentru deshidratarea nămolurilor. Elementele dimensionale sînt: $d = 310$ mm, $h = 395$ mm, $y_0 = 460$ mm, $l = 20$ mm, $J_{y'} = 0{,}07$ kgm², $b = 245$ mm, $m_{01} = m_{02} = m = 4{,}35$ kg, $\rho_1 = \rho_2 = 90$ mm, $\alpha = \pi$, $\omega = 30{,}58$ s^{-1}. Calculele au fost făcute pentru trei valori ale parametrului de reglare: $e_1 = 85$ mm, $e_2 = 118$ mm, $e_3 = 160$ mm, care modifică, printre altele, valoarea momentului de inerție $\dot{J}$ al sistemului mobil și, de asemenea, valorile pulsației proprii. Sistemul elastic este format din $n = 8$ arcuri cilindrice elicoidale identice, dispuse echidistant, cu diametrul de înfășurare $D = 29$ mm, diametrul spirei $d_s = 5$ mm, înălțimea arcului precomprimat $H_p = 40$ mm, numărul de spire $n_s = 5$, unghiul de înfășurare $\alpha_a = 6°$, modulul de elasticitate transversală $G = 75\,000$ N/mm².

Constanta elastică longitudinală a unui arc este:

$$k = \frac{G\,d_s^4}{8\,D^3\,n_s} = 48\,049 \text{ [N/m]}.$$

Din relația (13) rezultă $k_t = 18\,743$ N/m.

Conform relației (16) forțele de inerție sînt:

$$F_{01} = F_{02} = 366 \text{ [N]}$$

Cu a doua relație (21) se calculează valorile pulsației proprii, pentru cele trei valori ale momentului de inerție J, respectiv cele trei valori ale parametrului de reglare e:

$e_1 = 85$ mm; $\quad p_1 = 47{,}645$ s^{-1};
$e_2 = 118$ mm; $\quad p_2 = 47{,}628$ s^{-1};
$e_3 = 160$ mm; $\quad p_3 = 47{,}575$ s^{-1}.

Exemplul considerat în acest caz se încadrează în prevederile relațiilor (27). Introducînd datele numerice în relațiile (21), (24), (34) și (35), s-au calculat: mărimea M, amplitudinea unghiulară Φ, raza cercului descris de centrul de masă R, unghiul de înclinare α_y și semiaxele b_λ și b_r ale elipsei traiectoriilor punctelor P_1 ($x_1' = 75$ mm; $y_1' = 545$ mm; $z_1' = 0$) și P_2 ($x_2' = 285$ mm; $y_2' = 545$ mm; $z_2' = 0$). Rezultatele obținute sînt cuprinse în tabelul 1. Cu relațiile (31), (38) și (41) s-au calculat: amplitudinea componentei vitezei tangente la cercul (32), amplitudinea componentei vitezei după direcția Oy și modulul vitezei maxime, corespunzătoare punctelor P_1 și P_2. Rezultatele obținute sînt cuprinse în tabelul 2. Amplitudinea componentei accelerației normale la cercul (32), amplitudinea componentei accelerației după direcția Oy, modulul accelerației maxime, calculate cu relațiile (31), (43) și (46), și elementele torsorului de reducere $\tau(\mathfrak{R}, \mathfrak{M})$ a forțelor elastice, calculat cu relațiile (52) și (53), sînt cuprinse în tabelul 3.

Determinări experimentale

Pentru verificarea modelului matematic utilizat, s-au efectuat măsurători în punctele P_1 (75; 545 mm; 0), P_2 (285; 545 mm; 0) de pe organul de lucru al ciurului vibrator prezentat în exemplul de calcul. S-au măsurat valorile medii pătratice ale accelerației după cele trei direcții ale sistemului de referință fix, pentru cele 3 valori menționate ale parametrului de reglare e.

S-a utilizat un lanț electroacustic de măsurare Brüel & Kjaer, format din: accelerometru tip 4340, preamplificator tip 2203, înregistrator cu bandă magnetică tip 4003, analizor de frecvență tip 1614 și înregistrator de nivel tip 2305. S-a efectuat o analiză a accelerației măsurate în domeniul de frecvență

Tabelul 1

VALORILE CALCULATE ALE MĂRIMILOR M, Φ, R, α_{y_1}, b_{λ_1}, b_{r_1} (PENTRU PUNCTUL P_1), α_{y_2}, b_{λ_2}, b_{r_2} (PENTRU PUNCTUL P_2) ȘI VALORILE MĂSURATE PENTRU b_{r_1} ȘI b_{r_2}.

e, mm	Mărimea calculată sau măsurată												
	M^*, kgm²	Φ^*,	R^*, mm	$\alpha^*_{y_1}$, grd.	$\alpha^*_{y_2}$, grd.	$b^*_{\lambda_1}$, mm	$b^*_{\lambda_2}$, mm	$b^*_{r_1}$, mm	$b^{**}_{r_1}$, mm	Abatere Δb_{r_1}, %	$b^*_{r_2}$, mm	$b^{**}_{r_2}$, mm	Abatere Δb_{r_2}, %
85	0,03327	1,668	0,658	7,835	27,606	1,715	1,715	0,917	1,120	+13,7	1,025	1,20	+14,6
118	0,04620	2,317	0,915	7,835	27,606	1,262	1,262	1,274	1,150	—10,8	1,525	1,75	+12,9
160	0,06264	3,147	1,243	7,835	27,606	0,909	0,909	1,731	1,920	+9,8	1,935	1,90	— 1,8

Nota: * — mărime calculată; ** — mărime măsurată

$$\text{Abaterea} = \frac{\text{mărimea măsurată} - \text{mărimea calculată}}{\text{mărimea măsurată}} \times 100$$

Tabelul 2

VALORILE VITEZELOR CALCULATE ŞI MĂSURATE, CORESPUNZĂTOARE PUNCTELOR P_1 (INDICE 1) ŞI P_2 (INDICE 2).

e, mm	Mărimea calculată sau măsurată									
	$\omega\Phi y_1'$, m/s	$\omega\Phi y_2'$, m/s	$\omega\Phi r_1$, m/s	$\omega\Phi r_2$, m/s	$V_{m_1}^{*}$, m/s	$V_{m_1}^{**}$, m/s	Abatere, ΔV_{m_1} %	$V_{m_2}^{*}$, m/s	$V_{m_2}^{**}$, m/s	Abatere, ΔV_{m_2}, m/s
85	0,0278	0,0278	0,00382	0,0145	0,0378	0,040	+5,5	0,0378	0,040	+5,5
118	0,0386	0,0386	0,00531	0,0202	0,0386	0,044	+12,3	0,0383	0,045	+14,2
160	0,0524	0,0524	0,00721	0,0274	0,0624	0,065	+4,0	0,0564	0,065	+13,2

Notă : * — mărime calculată; ** — mărime măsurată.

$$\text{Abaterea} = \frac{\text{mărimea măsurată} - \text{mărimea calculată}}{\text{mărimea măsurată}} \times 100$$

Tabelul 3

VALORILE ACCELERAŢIILOR CALCULATE ŞI MĂSURATE, CORESPUNZĂTOARE PUNCTELOR P_1 (INDICE 1) ŞI P_2 (INDICE 2).

e, mm	Mărimea calculată sau măsurată											
	$\omega^2\Phi y_1'$, m/s²	$\omega^2\Phi y_2'$, m/s²	$\omega^2\Phi r_1$, m/s²	$\omega^2\Phi r_2$, m/s²	$a_{m_1}^{*}$, m/s²	$a_{m_1}^{**}$, m/s²	Abatere Δa_{m_1}, %	$a_{m_2}^{*}$, m/s²	$a_{m_2}^{**}$, m/s²	Abatere Δa_{m_2}, %	$\mathcal{R}$, N	$\mathcal{M}$, Nm
85	0,850	0,850	0,116	0,443	1,124	1,20	+5,3	1,165	1,22	+4,5	100	22
118	1,180	1,180	0,162	0,617	1,509	1,60	+5,7	1,571	1,75	+10,2	139	30
160	1,602	1,602	0,220	0,837	1,690	1,90	+11,1	1,870	2,00	+6,5	189	41

Notă : * — mărime calculată; ** — mărime măsurată;

$$\text{Abaterea} = \frac{\text{mărimea măsurată} - \text{mărimea calculată}}{\text{mărimea măsurată}} \times 100$$

cuprins între 2 şi 40 Hz, în benzi de 1/3 octavă. Analiza s-a efectuat pentru fiecare punct şi fiecare direcţie de măsurare. Rezultatele au fost obţinute sub forma unor spectrograme, unde pe abscisă se află frecvenţa în scară logaritmică, iar pe ordonată, nivelul acceleraţiei în valori relative (decibeli).

Valorile medii pătratice ale vitezelor şi ale deplasărilor au fost calculate utilizînd nomogramele B & K, corespunzătoare.

O parte din rezultatele măsurătorilor sînt prezentate în tabelele 1—3, comparativ cu valorile corespunzătoare calculate.

Concluzii

Se observă că diferenţa dintre valorile calculate şi cele măsurate este de 10—15%, ceea ce constituie un rezultat mulţumitor. Modelul matematic utilizat a fost liniar simetric cu coeficienţi inerţiali şi de elasticitate constanţi. În realitate, există o asimetrie atît inerţială, cît şi de elasticitate, datorită maselor neechilibrate, neuniformităţii arcurilor etc. S-au neglijat, de asemenea, efectele neliniare date de componenta variabilă a momentelor de inerţie, neuniformitatea vitezei unghiulare etc.

Deosebirea calitativă între valorile calculate şi cele reale rezultă din interpretarea rezultatelor experimentale. Astfel, fiecare semnal măsurat se compune dintr-o componentă fundamentală cu frecvenţa de antrenare $\nu = 5$ Hz ($\omega = 30{,}58$ s^{-1}) şi mai multe armonici cu multiplii frecvenţei fundamentale şi amplitudini foarte mici. Modelul matematic utilizat este justificat, deoarece prima armonică are valoarea de 5—10% din cea fundamentală, aşa că poate fi neglijată.

Relaţiile de calcul obţinute în lucrare permit dimensionarea elementelor principale ale maşinii vibratoare. Pe baza acestor rezultate se preconizează următoarele direcţii de investigaţie:

— calculul optimal al parametrilor dinamici;

— studiul mişcării relative a granulei pe suprafaţa sitei, cu modelarea matematică a procesului de cernere;

— analiza interacţiunii motor electric de antrenare — sistem mecanic vibrator.

Dacă rezistenţele din sistem sînt mari, ele pot fi evaluate prin coeficienţi de rezistenţă liniari echivalenţi, care pot fi calculaţi aşa cum se arată în lucrarea [3].

Bibliografie

1. GAINEV, R. F. şi KONOVENKO, V. O., „Kolebaniia tverdih tel", Izdatelstvo „Nauka", Moscova, 1976.
2. MUNTEANU, M., Construcţia de maşini, **21**, nr. 1, 1969. p.
3. MUNTEANU, M., Determinarea coeficienţilor de rezistenţă echivalenţi la maşinile vibratoare, Third IFTOMN International Symposium on Linkage and Computer Aided Design Methods, vol. 1—2, p. 699, Bucureşti iul. 1981,

Intrat în redacţie: 21.XI.1984

NICU DULĂMIȚĂ

Studiul proprietăților fizico-chimice ale aluminelor promotate cu dioxizi metalici. XI. Natura și mobilitatea protonilor superficiali

Aluminele și sistemele Al_2O_3—CeO_2 au activitate catalitică în procesul oxidehidrogenării etilbenzenului la stiren, folosind ca acceptor oxigenul din aer [1—3]. Pe suprafața unor asemenea oxizi, centrii activi sînt acizi de natură și tărie diferită [4, 5].

Prin aplicarea unor metode chimice de dozare a acidității superficiale, s-a putut constata că aluminele și sistemele Al_2O_3—CeO_2 sînt acizi de tip neprotonic [4].

Evoluția descompunerii termice a hidroxizilor precursori, preparați în prezență de etandiol și morfologia aluminei și a sistemelor Al_2O_3—CeO_2 s-au studiat în lucrarea [6].

Această lucrare prezintă date experimentale obținute prin rezonanță magnetică nucleară (RMN) referitoare la natura și mobilitatea protonilor de pe suprafața aluminei și a sistemelor Al_2O_3—CeO_2 tratate termic la diferite temperaturi și în vacuum.

Partea experimentală

1. *Prepararea hidroxizilor precursori.* La diferite temperaturi ale mediului de coprecipitare omogenă și în prezență de etandiol [6], s-au preparat două serii de hidroxizi precursori, notate cu *G* și *I*, a căror compoziție chimică este indicată în tabelul 1. Hidroxizii uscați la 140°C s-au supus măcinării și sortării, selecționîndu-se granule cu dimensiuni cuprinse între 0,1 și 0,2 mm.

2. *Pregătirea probelor și înregistrarea spectrelor RMN.* Probe din hidroxizii corespunzători au fost tratate termic la 400 și 550°C, în curent de aer, timp de 4 h. S-au luat cîte 4—6 g din oxizii rezultați, s-au introdus în eprubete standardizate și s-au degazat la temperatura camerei. După aceea s-au încălzit timp de 2 h, pînă la 300°C. La început, presiunea crește în timpul încălzirii datorită eliminării apei, după care începe să scadă pînă la 4.10^{-5}torri. La această presiune, se continuă tratamentul termic la 300°C, timp de 1 h. Eprubetele cu probe se răcesc pînă la temperatura camerei și apoi se închid în stare vidată. Spectrele RMN ale protonilor s-au înregistat cu ajutorul unui spectrometru de tip JNM-3, echipat cu partea de bandă JNM—BH-S, la frecvență de 23,318 MHz și la temperatura camerei. Modulația amplitudinii a fost de circa 2 Gs și timpul de rotire al tamburului, 30 min.

Dr. chim. NICU DULĂMIȚĂ, Universitatea din Cluj-Napoca. Facultatea de Tehnologie Chimică.

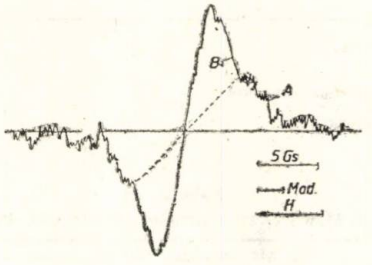


Fig. 1. Derivata liniei de absorbție RMN a protonilor în G-1, la 550°C: *A* — linia largă a protonilor legați puternic; *B* — linia îngustă a protonilor mobili.

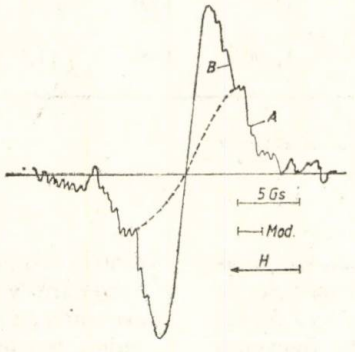


Fig. 2. Derivata liniei de absorbție RMN a protonilor în G-3, la 400°C: *A* — linia largă a protonilor legați puternic; *B* — linia îngustă a protonilor mobili.

Rezultate și discuții

Pentru interpretarea spectrelor RMN, s-au folosit etaloane de bayerită [5] tratată termic la 110, 300 și 400°C sub vacuum.

Din datele analizei termice s-a observat că în sistemele prezentate în tabelul 1, la temperatură mai mare de 550°C, conținutul de apă sub formă de grupe —OH este de sub 3% greutate. De asemenea, spectrele în IR au indicat lipsa apei fizisorbite pe suprafața oxizilor activați termic în vacuum, prin absența benzii de la 1640 cm^{-1} [6].

Ținînd seama de aceste observații, studiul RMN s-a condus la grade mici de acoperire a suprafeței oxizilor cu grupe —OH, ca urmare a temperaturii ridicate de tratare termică și a vacuumului înalt.

Derivatele liniilor de absorbție RMN a protonilor din probele prezentate în tabelul 1 reprezintă suprapunerea parțială a două linii de absorbție de lărgimi diferite (fig. 1 și 2). Forma liniei RMN este apropiată de cea gaussiană. Linia largă, notată cu A, corespunde protonilor din grupele —OH legați puternic, de tipul MeOH, protoni care ocupă poziții fixe în rețeaua cristalină. Linia îngustă, notată cu B, corespunde protonilor cu legături superficiale mai slabe și, deci, cu mobilitate mai mare pe suprafața solidului, probabil de tipul AlO_4H.

Din spectrele RMN, s-a determinat lărgimea liniilor la maximul pantei δH și momentul secund S_2^H al liniei înguste (tabelul 1). Valoarea momentului secund

Tabelul 1

DEPENDENȚA LINIILOR DE RMN ȘI A MOMENTULUI SECUND DE TEMPERATURĂ

Codul probei	Compoziția, %		Temperatura de tratament termic, °C					
			400			550		
			linia îngustă		linia largă, δH, Gs	linia îngustă		linia largă, δH, Gs
	Al_2O_3	CeO_2	δH, Gs	S_2^H, Gs^2		δH, Gs	S_2^H, Gs^2	
G-1	100	0	4,0	4,0	6,5	4,2	4,4	6,9
G-3	94	6	3,7	3,4	6,7	4,3	4,6	7,5
G-5	90	10	4,1	4,1	6,7	4,2	4,5	7,3
G-6	77	23	3,9	3,8	6,9	4,2	4,4	6,8
G-7	70	30	3,9	3,8	6,9	4,2	4,4	6,8
I-1	100	0	3,9	3,8	6,7	4,3	4,5	6,9
I-3	94	6	4,0	4,0	7,8	4,0	4,0	6,9
I-5	90	10	4,0	4,0	7,4	4,0	4,0	6,9
I-6	77	23	4,1	4,2	6,7	4,0	4,0	6,8
I-7	70	30	3,7	3,5	6,7	4,1	4,1	6,7

al protonilor grupelor —OH determină geometria nucleului care reacţionează şi se calculează cu formula lui Van Vlek. Momentul secund al protonilor grupelor —OH superficiale caracterizează interacţiunea cu protonii adiacenţi legaţi de ionii de Al^{3+} şi Ce^{4+}.

În cazul protonilor puternic legaţi, δH are valori cuprinse între 6—8 Gs, ceea ce presupune existenţa unei interacţiuni dipolare mai puternice şi a unei mobilităţi reduse a protonilor legaţi în anumite poziţii de ionii de aluminiu şi ceriu. În funcţie de concentraţia în CeO_2, apar modificări în legarea protonilor, mai ales la seria G, tratată termic la 550°C, şi la seria I, la 400°C.

Linia îngustă, pentru care δH are valori între 3,7—4,3 Gs, este caracteristică interacţiunilor dipolare mediate ale unor protoni superficiali mobili. Prin introducere de CeO_2 în alumină nu se produc modificări în legarea protonilor mobili pe suprafaţa solidului.

Crescînd temperatura de tratare termică de la 400 la 550°C, scade numărul de grupe —OH superficiale, concomitent cu mărimea concentraţiei ionilor necoordinaţi care sînt cei mai activi centri acizi neprotonici (centri Lewis). Apa formată prin condensarea grupelor —OH se adsoarbe pe centrii acizi neprotonici, deformîndu-se şi generînd acizi protonici (centri Brönsted). Gradul de protonizare este influenţat de învelişul hidroxilic al centrilor de adsorbţie.

Indiferent de metoda de preparare, alumina şi sistemele Al_2O_3—CeO_2 reţin un număr mic de protoni legaţi în diverse moduri de ionii metalici, astfel încît aciditatea protonică este sub limita de detecţie a metodelor chimice [4].

Pe suprafaţa oxizilor asemenea protoni se comportă ca un acid polibazic slab, constituindu-se ca centri inactivi în procesul oxidehidrogenării etilbenzenului [2, 3].

Concluzii

Studiul RMN dovedeşte că alumina şi sistemele Al_2O_3—CeO_2 conţin grupe —OH superficiale, ceea ce confirmă rezultatele analizei termice şi ale spectrometriei în IR [6].

Protonii puternic legaţi ocupă poziţii fixe în reţeaua cristalină a oxizilor, în timp ce protonii slab legaţi au mobilitate mai mare pe suprafaţă.

Protonii superficiali se comportă ca un acid polibazic slab şi sînt centri inactivi în procesul oxidehidrogenării etilbenzenului.

Bibliografie

1. LISOVSKI, A., ALKHAZOV, T. şi SAFAROV, M., Kinetika i Kataliz, 13,, 1972, p. 150.
2. DULĂMIŢĂ, N. şi POP, A., Studia Univ. Babeş—Bolyai, Chem. 26, nr. 2, 1981, p. 52
3. DULĂMIŢĂ,N., Studia Univ. Babeş-Bolyai, Chem., 28, 1983, p. 34.
4. DULĂMIŢĂ, N. şi DULĂMIŢĂ, L., Rev. Chim. (Bucureşti), 31, nr. 4, 1980, p. 348.
5. DULĂMIŢĂ, N., COLDEA, M. şi POP, A., Rev. Chim. (Bucureşti), 30, nr. 6, 1979, p, 536.
6. DULĂMIŢĂ, N., Rev. Chim. (Bucureşti), 36, nr. 9, 1985, p. 823

Intrat în redacţie: 13.III.1984

recenzii

* * * The Natural Rubber Formulary and Property Index. **Recepturi pentru cauciucul natural şi indici ai proprietăţilor.** Ed. Malaysian Rubber Producers' Research Association. Inprint of Luton, Limited, England, 1984, 345 pag.

Volumul cuprinde recepturi referitoare la aplicaţiile industriale ale cauciucului natural (circa 300 de reţete pe bază de cauciuc uscat şi 80 reţete pe bază de latex). Unele recepturi sînt prezentate în mai multe variante, în funcţie de procesul de fabricaţie şi natura materiilor prime. Multe din recepturile cu aplicaţii specifice au fost publicate în Natural Rubber Technical Information Sheets, NR Technology sau Natural Rubber Engineering Data Sheets, şi în aceste cazuri sînt date şi indicaţiile bibliografice. Cartea conţine date suplimentare faţă de cele ce pot fi obţinute din literatură, recepturile prezentate avînd un domeniu larg de aplicabilitate.

Indexul de proprietăţi fizice ale cauciucului uscat cuprinde reţete care au drept obiectiv creşterea durităţii şi rezistenţei la rupere. Este prezentată, de asemenea, o selecţie de recepturi pentru scopuri speciale.

Cartea este organizată în patru secţiuni. În prima secţiune, sînt prezentate recepturi pe bază de cauciuc natural uscat. Sînt indicate sorturile de cauciuc natural malaiezian, cauciucuri pentru uz special, sisteme de protecţie şi sisteme de vulcanizare. În continuare, sînt date recepturi pentru soluţii aditive (de uz general, nevulcanizate şi vulcanizate, pentru medicină, ambalaje), benzi şi curele transportoare (pentru scopuri generale, alimente, cauciucare prin fricţionare), ebonită (cutii de baterii, containere, pompe, filtre, injecţia în forme), cauciuc pentru maşini (amortizoare, lagăre de motoare de uz general şi rezistente la căldură, bucşe de suspensie, cauciucuri rezistente la uzură şi abraziune). Urmează recepturi pentru extrudere (a compuşilor duri, a compuşilor necoloraţi, amestecuri pe bază de EPDM cu vulcanizare în mediu lichid, produse pentru scopuri generale, rezistente la căldură cu vulcanizare în mediu lichid, garnituri de etanşare, ţevi), tălpi de încălţăminte, furtunuri pentru automobile placate sau acoperite cu cauciuc, obiecte obţinute prin presare (în funcţie de duritate sau domeniu de aplicare), tipografie şi papetărie, garnituri şi inele de etanşare. În încheiere, sînt prezentate recepturi pentru anvelope şi părţi componente ale acestora (anvelope pentru cărucioare elevator cu furcă, anvelope solide vulcanizate cu sistemul Novor, anvelope reşapate, flancuri albe, camere de aer).

Partea a doua a cărţii cuprinde reţete pe bază de latex. În introducere, sînt prezentate sorturile de latex concentrat pe bază de cauciuc natural, obţinerea dispersiilor şi emulsiilor de latex concentrat, recepturi pentru adezivi (textile şi ceramică), mănuşi (pentru uz medicinal, electric şi în mediu de detergenţi), spume pe bază de latex, rezistente la foc, pentru presarea în forme. Urmează reţete pentru latexuri prevulcanizate de uz general, rezistente la căldură. În încheiere, se dau recepturi pentru scopuri speciale (produse turnate rezistente la foc şi căldură, cabluri pentru uz special, cimenturi şi betoane modificate cu latex).

Partea a treia a cărţii se referă la indexul de proprietăţi ale cauciucului uscat vulcanizat. Sînt examinate proprietăţile cauciucului vulcanizat la 140—165°C şi la 180—200°C.

Ultima parte a cărţii oferă informaţii suplimentare referitoare la testele fizice ce se aplică asupra cauciucului crud şi vulcanizat, tabele de transformări ale diverselor unităţi de măsură utilizate în practică, constante fizico-chimice ale cauciucului vulcanizat, formula chimică a diverşilor aditivi utilizaţi în recepturile prezentate, precum şi un index de aplicaţii ale cauciucului vulcanizat.

Cartea se adresează specialiştilor în prelucrarea cauciucului pentru bunuri de larg consum şi pentru produse industriale.

S. COCA

Sistemul periodic al elementelor

conform regulilor de nomenclatură elaborate de Uniunea Internațională de Chimie Pură și Aplicată (IUPAC)

Sistemul periodic al elementelor, cuprinzînd perioade și grupe de elemente, a fost formulat pentru prima dată de D. I. Mendeleev (1834—1907), în anul 1869. Pe data de 1 martie după calendarul gregorian (adoptat în țara noastră în 1919) sau 17 februarie după calendarul iulian, Mendeleev și-a materializat strălucita idee, notînd pe bucăți de carton proprietățile chimice și fizice mai importante ale celor 63 de elemente cunoscute la acea dată și așezîndu-le apoi în ordinea greutății atomice și, în special, a valenței.* Astfel a luat naștere prima formă a tabelei elementelor, conținînd 17 coloane. Ulterior, tabela a fost modificată și numărul coloanelor a fost redus la opt prin regruparea elementelor din perioadele lungi pe două rînduri de cîte șapte elemente (forma scurtă a sistemului periodic utilizată mai mult în U.R.S.S.). Fără îndoială că prima și cea mai importantă contribuție a legii

Tabelul 1

CONFIGURAȚIA ELECTRONICĂ A ELEMENTELOR (ATOMI IZOLAȚI SAU IONI ÎN STARE GAZOASĂ)

1	H	$1s^1$
2	He	$1s^2$
3	Li	$(He)2s^1$
4	Be	$(He)2s^2$
5	B	$(He)2s^22p^1$
6	C	$(He)2s^22p^2$
7	N	$(He)2s^22p^3$
8	O	$(He)2s^22p^4$
9	F	$(He)2s^22p^5$
10	Ne	$(He)2s^22p^6$
11	Na	$(Ne)3s^1$
12	Mg	$(Ne)3s^2$
13	Al	$(Ne)3s^23p^1$
14	Si	$(Ne)3s^23p^2$
15	P	$(Ne)3s^23p^3$
16	S	$(Ne)3s^23p^4$
17	Cl	$(Ne)3s^23p^5$
18	Ar	$(Ne)3s^23p^6$
19	K	$(Ar)4s^1$
20	Ca	$(Ar)4s^2$
21	Sc	$(Ar)3d^14s^2$
22	Ti	$(Ar)3d^24s^2$
23	V	$(Ar)3d^34s^2$
24	Cr	$(Ar)3d^54s^1$
25	Mn	$(Ar)3d^54s^2$
26	Fe	$(Ar)3d^64s^2$
27	Co	$(Ar)3d^74s^2$
28	Ni	$(Ar)3d^84s^2$
29	Cu	$(Ar)3d^{10}4s^1$
30	Zn	$(Ar)3d^{10}4s^2$
31	Ga	$(Ar)3d^{10}4s^24p^1$
32	Ge	$(Ar)3d^{10}4s^24p^2$
33	As	$(Ar)3d^{10}4s^24p^3$
34	Se	$(Ar)3d^{10}4s^24p^4$
35	Br	$(Ar)3d^{10}4s^24p^5$
36	Kr	$(Ar)3d^{10}4s^24p^6$
37	Rb	$(Kr)5s^1$
38	Sr	$(Kr)5s^2$
39	Y	$(Kr)4d^15s^2$
40	Zr	$(Kr)4d^25s^2$
41	Nb	$(Kr)4d^45s^1$
42	Mo	$(Kr)4d^55s^1$
43	Tc	$(Kr)4d^55s^2$
44	Ru	$(Kr)4d^75s^1$
45	Rh	$(Kr)4d^85s^1$
46	Pd	$(Kr)4d^{10}5s^\circ$
47	Ag	$(Kr)4d^{10}5s^1$
48	Cd	$(Kr)4d^{10}5s^2$
49	In	$(Kr)4d^{10}5s^25p^1$
50	Sn	$(Kr)4d^{10}5s^25p^2$
51	Sb	$(Kr)4d^{10}5s^25p^3$
52	Te	$(Kr)4d^{10}5s^25p^4$
53	I	$(Kr)4d^{10}5s^25p^5$
54	Xe	$(Kr)4d^{10}5s^25p^6$
55	Cs	$(Xe)6s^1$
56	Ba	$(Xe)6s^2$
57	La	$(Xe)5d^16s^2$
LANTANOIDE 58—71		
72	Hf	$(Xe)4f^{14}5d^26s^2$
73	Ta	$(Xe)4f^{14}5d^36s^2$
74	W	$(Xe)4f^{14}5d^46s^2$
75	Re	$(Xe)4f^{14}5d^56s^2$
76	Os	$(Xe)4f^{14}5d^66s^2$
77	Ir	$(Xe)4f^{14}5d^76s^2$
78	Pt	$(Xe)4f^{14}5d^96s^1$
79	Au	$(Xe)4f^{14}5d^{10}6s^1$
80	Hg	$(Xe)4f^{14}5d^{10}6s^2$
81	Tl	$(Xe)4f^{14}5d^{10}6s^26p^1$
82	Pb	$(Xe)4f^{14}5d^{10}6s^26p^2$
83	Bi	$(Xe)4f^{14}5d^{10}6s^26p^3$
84	Po	$(Xe)4f^{14}5d^{10}6s^26p^4$
85	At	$(Xe)4f^{14}5d^{10}6s^26p^5$
86	Rn	$(Xe)4f^{14}5d^{10}6s^26p^6$
87	Fr	$(Rn)7s^1$
88	Ra	$(Rn)7s^2$
89	Ac	$(Rn)6d^17s^2$
ACTINOIDE 90—103		
104	Unq	$(Rn)5f^{14}6d^27s^2$
105	Unp	$(Rn)5f^{14}6d^37s^2$
106	Unh	$(Rn)5f^{14}6d^47s^2$
107	Uns	$(Rn)5f^{14}6d^57s^2$
LANTANOIDE		
58	Ce	$(Xe)4f^25d^06s^2$
59	Pr	$(Xe)4f^35d^06s^2$
60	Nd	$(Xe)4f^45d^06s^2$
61	Pm	$(Xe)4f^55d^06s^2$
62	Sm	$(Xe)4f^65d^06s^2$
63	Eu	$(Xe)4f^75d^06s^2$
64	Gd	$(Xe)4f^75d^16s^2$
65	Tb	$(Xe)4f^95d^06s^2$
66	Dy	$(Xe)4f^{10}5d^06s^2$
67	Ho	$(Xe)4f^{11}5d^06s^2$
68	Er	$(Xe)4f^{12}5d^06s^2$
69	Tm	$(Xe)4f^{13}5d^06s^2$
70	Yb	$(Xe)4f^{14}5d^06s^2$
71	Lu	$(Xe)4f^{14}5d^16s^2$
ACTINOIDE		
90	Th	$(Rn)6d^27s^2$
91	Pa	$(Rn)5f^26d^17s^2$
92	U	$(Rn)5f^36d^17s^2$
93	Np	$(Rn)5f^46d^17s^2$
94	Pu	$(Rn)5f^66d^07s^2$
95	Am	$(Rn)5f^76d^07s^2$
96	Cm	$(Rn)5f^76d^17s^2$
97	Bk	$(Rn)5f^86d^17s^2$
98	Cf	$(Rn)5f^{10}6d^07s^2$
99	Es	$(Rn)5f^{11}6d^07s^2$
100	Fm	$(Rn)5f^{12}6d^07s^2$
101	Md	$(Rn)5f^{13}6d^07s^2$
102	No	$(Rn)5f^{14}6d^07s^2$
103	Lr	$(Rn)5f^{14}6d^17s^2$

* Prima lucrare a lui Mendeleev conținînd concluziile privind periodicitatea elementelor a fost prezentată în fața Societății de chimie ruse, la 18 martie 1869.

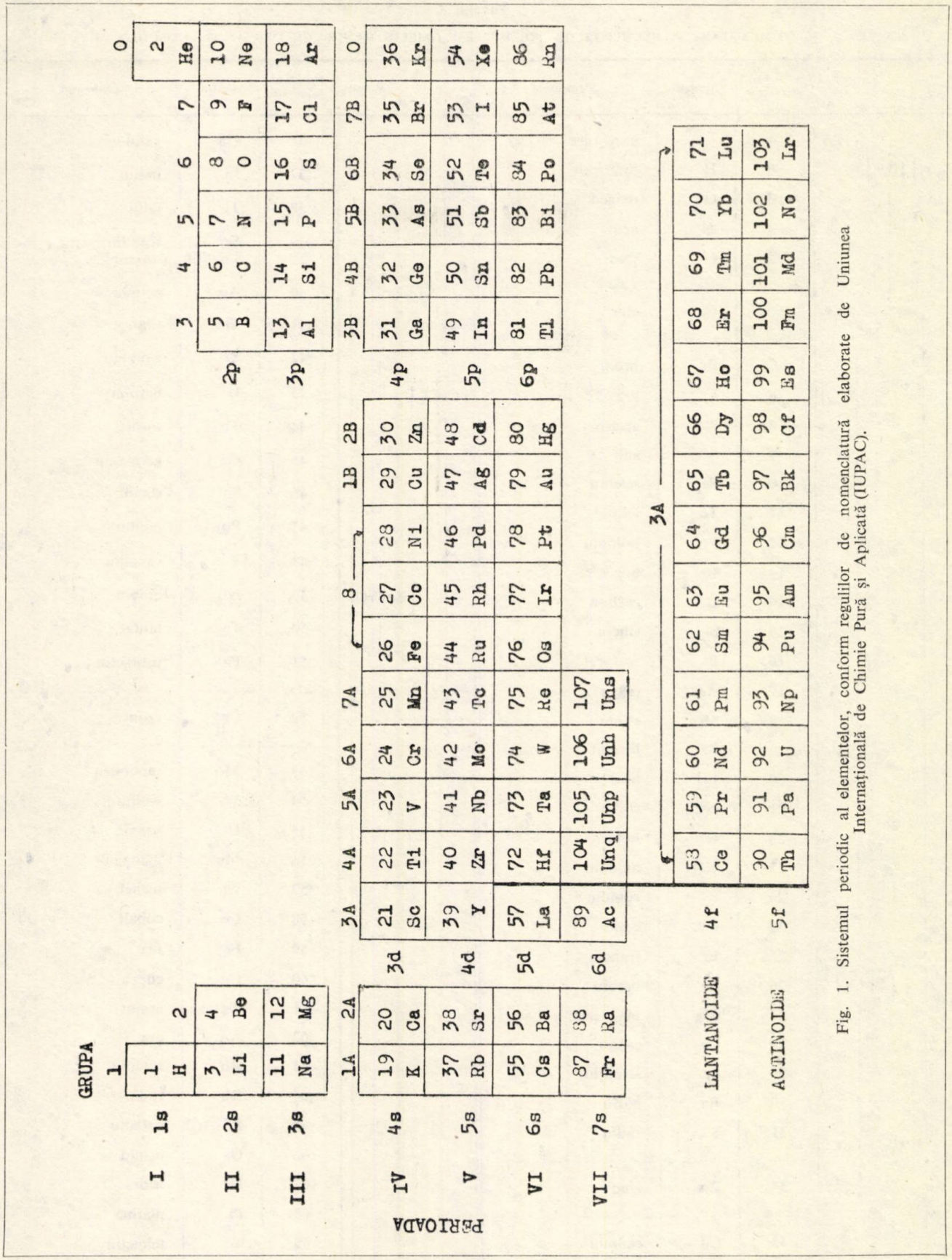


Fig. 1. Sistemul periodic al elementelor, conform regulilor de nomenclatură elaborate de Uniunea Internațională de Chimie Pură și Aplicată (IUPAC).

periodicității descoperită de Mendeleev a fost posibilitatea prevederii existenței și a proprietăților fizice și chimice pentru elementele descoperite ulterior.

Expresia legii periodicității descoperită de Mendeleev, conform căreia proprietățile elementelor variază periodic, în funcție de greutatea lor atomică (masa atomică relativă medie), este una din legile fundamentale ale naturii. În sistemul periodic, se cunosc următoarele inversiuni datorate compoziției izotopice: Ar—K, Co—Ni, Te—I și U—Np. Configurațiile electronice ale elementelor din tabelul 1 se

Tabelul 2

SISTEMUL DE NUMEROTARE A ELEMENTELOR FOLOSIT ÎN „GMELIN HANDBUCH DER ANORGANISCHEN CHEMIE"

	Numărul sistematic	Simbol	Elementul		Numărul sistematic	Simbol	Elementul
	1		gaze rare		36	Ga	galiu
HCl	2	H	hidrogen		37	In	indiu
	3	O	oxigen		38	Tl	taliu
	4	N	azot		39	Sc, Y, La—Lu	scandiu, ytriu, lantanoide
	5	F	fluor		40	Ac	actiniu
	6	Cl	clor		41	Ti	titan
	7	Br	brom		42	Zr	zirconiu
	8	I	iod	$CrCl_2$	43	Hf	hafniu
	8a	At	astatin		44	Th	toriu
	9	S	sulf		45	Ge	germaniu
	10	Se	seleniu		46	Sn	staniu
	11	Te	telur		47	Pb	plumb
	12	Po	poloniu		48	V	vanadiu
	13	B	bor		49	Nb	niobiu
	14	C	carbon	$ZnCrO_4$	50	Ta	tantal
	15	Si	siliciu		51	Pa	protactiniu
	16	P	fosfor		52	Cr	crom
	17	As	arsen		53	Mo	molibden
	18	Sb	stibiu		54	W	wolfram
	19	Bi	bismut		55	U	uraniu
	20	Li	litiu		56	Mn	mangan
	21	Na	sodiu		57	Ni	nichel
	22	K	potasiu		58	Co	cobalt
	23	NH_4	amoniu		59	Fe	fier
	24	Rb	rubidiu		60	Cu	cupru
	25	Cs	cesiu		61	Ag	argint
	25a	Fr	franciu		62	Au	aur
$ZnCl_2$	26	Be	beriliu		63	Ru	ruteniu
	27	Mg	magneziu		64	Rh	rodiu
	28	Ca	calciu		65	Pd	paladiu
	29	Sr	stronţiu		66	Os	osmiu
	30	Ba	bariu		67	Ir	iridiu
	31	Ra	radiu		68	Pt	platină
	32	Zn	zinc		69	Tc	tehneţiu
	33	Cd	cadmiu		70	Re	reniu
	34	Hg	mercur		71	Np, Pu	actinoide
	35	Al	aluminiu				

În viitor volumele Gmelin vor apărea în ordinea alfabetică a simbolurilor elementelor chimice (Ac, Ag, Al...).

Sistemul																		
IUPAC	1	2	3A	4A	5A	6A	7A	——— 8 ———	1B	2B	3B	4B	5B	6B	7B	0		
American	IA	IIA	IIIB	IVB	VB	VIB	VIIB	——— VIII ———	IB	IIB	IIIA	IVA	VA	VIA	VIIA	VIII		
European	IA	IIA	IIIA	IVA	VA	VIA	VIIA	——— VIII ———	IB	IIB	IIIB	IVB	VB	VIB	VIIB	0		
Sanderson	M1	M2	T1	T2	T3	T4	T5	T6	T7	T8	T9	M2	M3	M4	M5	M6	M7	M8
ACS	1	2	3d	4d	5d	6d	7d	8d	9d	10d	11d	12d	13	14	15	16	17	18
blocul s													blocul p					
1																		2
H																		He
3	4												5	6	7	8	9	10
Li	Be												B	C	N	O	F	Ne
11	12												13	14	15	16	17	18
Na	Mg	blocul d (metalele tranziţionale)											Al	Si	P	S	Cl	Ar
19	20	21	22	23	24	25	26	27	28	29	30	31	32	33	34	35	36	
K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	Ge	As	Se	Br	Kr	
37	38	39	40	41	42	43	44	45	46	47	48	49	50	51	52	53	54	
Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	In	Sn	Sb	Te	I	Xe	
55	56	57	72	73	74	75	76	77	78	79	80	81	82	83	84	85	86	
Cs	Ba	La	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg	Tl	Pb	Bi	Po	At	Rn	
87	88	89	104	105	106	107												
Fr	Ra	Ac	Unq	Unp	Unh	Uns												
blocul f (lantanoide şi actinoide)																		
		58	59	60	61	62	63	64	65	66	67	68	69	70	71			
		Ce	Pr	Nd	Pm	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu			
		90	91	92	93	94	95	96	97	98	99	100	101	102	103			
		Th	Pa	U	Np	Pu	Am	Cm	Bk	Cf	Es	Fm	Md	No	Lr			

Fig. 2. Diferite metode de a eticheta grupele. Conform tradiţiei, blocul de elemente f începe cu Ce şi Th. (grupa 3A).

referă numai la atomi izolaţi sau ioni în stare gazoasă. Modul de reprezentare a elementelor din figura 1 a urmărit să scoată în evidenţă blocurile de elemente (s, p, d şi f) în funcţie de configuraţia lor electronică (nivel în curs de completare).

Conform regulilor IUPAC, pentru elementele 104, 105, 106 şi 107 se folosesc următoarele simboluri: Unq, Unp, Unh şi Uns. Pentru elementele N, Na, K, Sb, W şi Hg, în limba română, se folosesc următoarele denumiri: azot, sodiu, potasiu, stibiu, wolfram şi mercur.

Forma lungă a sistemului periodic, aşa cum este prezentată în figura 1 şi cum apare în manuale *pare* să fie identică. La o privire mai atentă, se constată existenţa a patru variante în ceea ce priveşte etichetarea grupelor. Cele patru variante sînt redate în figura 2, unde se observă că diferenţa dintre sistemul american şi cel european constă în modul de utilizare a sufixelor A şi B. Din 1970, IUPAC a considerat sistemul european ca fiind cel mai consistent şi îl recomandă să fie utilizat ca atare (fig. 1). Mai poate fi întîlnit destul de rar sistemul Sanderson, iar din 1983, Ameri-

can Chemical Society a propus numerotarea grupelor de la 1 la 18, adăugînd sufixul d numerelor 3—12 ale blocului de elemente d de tranziție.

În 1817, au apărut primele două volume din prima ediție a tratatului „Handbuch der theoretischen Chemie" a prof. Leopold Gmelin, iar în 1819, al treilea volum. Ulterior pînă la ediția a 8-a publicată în 1978, lucrarea și-a modificat titlul, devenind „Gmelin Handbuch der Anorganischen Chemie". În această deosebit de vastă și completă lucrare, pentru a sistematiza materialul, au fost introduse *numere sistematice* într-o ordine intenționat diferită de numerele de ordine atomice din sistemul periodic al elementelor. Numărul sistematic al elementelor care formează anioni a fost astfel ales încît să fie mai mic decît cel al elementelor care formează cationi. Aceste numere sînt redate în tabelul 2. Toți compușii unui element dat cu elemente avînd numere sistematice mai mici sînt grupați la acel element. De exemplu, compușii zincului (număr sistematic 32) cu elemente avînd numere sistematice între 1 și 31 se găsesc în volumul care tratează zincul (32). În consecință, volumul care se referă la elementul cu numărul sistematic n conține toți compușii acestui element cu toate celelalte elemente avînd numere sistematice între 1 și n—1.

În mod logic, etichetarea grupelor trebuie să fie sistematică și informativă. Marele avantaj al numerotării grupelor cu cifre romane este faptul că acestea corespund numărului de oxidare maxim al elementelor respective.

Bibliografie

1. EMSLEY, J.. New Scientist. vol. 105, No.1446 din 7 martie 1985.
2. * * * Rev. Chim. (București), 33, nr. 10, 1982, p. 874.
3. * * * Rev. Chim. (București), 36, nr. 3, 1985, p. 268.
4. * * * „Nomenclatura chimiei anorganice". Ed. Academiei Republicii Socialiste România, București, 1977. p. 24.
5. * * * „Was ist der Gmelin". Ed. Springer, Berlin, 1978.
6. HOLDEN, N. E., Chemistry international, 1984, nr. 6, p. 18.

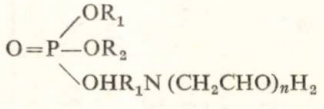
Material prelucrat de dr. doc. D. I. Marchidan din literatura de specialitate și regulile elaborate de Uniunea Internațională de Chimie Pură și Aplicată (IUPAC), și aprobat de Colectivul de Nomenclatură Chimică din cadrul Secției de științe Chimice a Academiei Republicii Socialiste România.

brevete

AGENT ANTISTATIZANT PENTRU TRATAREA FIRELOR ȘI FIBRELOR POLIACRILONITRILICE, POLIESTERICE, POLIAMIDICE ȘI A AMESTECURILOR ACESTORA ȘI PROCEDEU DE OBȚINERE

Brevet R.S.R. nr. 83303

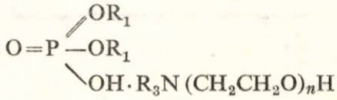
Agentul antistatizant descris în invenție este folosit pentru tratarea firelor și fibrelor poliacrilonitrilice, poliesterice, poliamidice și a amestecurilor acestora, în scopul asigurării unor bune proprietăți antielectrostatice, de emoliere, de lubrifiere și de prelucrabilitate. Este format din 18—25% monoesterialchilfosforici, săruri de amine și de sodiu cu formula (I):



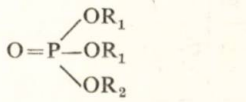
(I)

în care:

R_1 = lanț alchilic sau etoxialchilic C_8-C_{18} ;
R_2 = cation sodiu sau potasiu;
R_3 = lanț alchilic cuprins între C_{12} și C_{20};
n = 3—20;
18—25 amestec de diesteri alchilfosforici, săruri de amine superioare și de sodiu cu formulele (II) și (III):



(II)



(III)

în care: R_1, R_2, R_3, și n au aceleași semnificații ca la formula (I);
30—40% monoester al unui acid gras polietoxilat, cu formula (IV):

$$R_1COO-(CH_2CH_2O)_n-OOCR_1 \qquad (IV)$$

în care:

R_4 = lanț alchilic $C_{12}-C_{20}$;

n = 6—10

și 15—35% diester al aceluiași acid superior, polietoxilat, cu formula (V):

$$R_4CCO-(CH_2CH_2O)_n-OOCR_4 \qquad (V)$$

în care: R_4 și n au aceleași semnificații ca în formula (IV).

Procedeul descris cuprinde o fază de neutralizare în două etape, utilizînd doi agenți de neutralizare cu bazicitate diferită, amine primare etoxilate, secundare, terțiare și hidroxid de sodiu, de potasiu, cu un conținut de săruri redus, care să nu depășească, la o concentrație de 20 g/l produs, o conductivitate mai mare de 250 μS în prezență de produse de emulsionare și dispersare. Ca agent de emulsionare și dispersare a masei de alchilfosfați acizi se folosesc mono- și diesteri polietoxilați.

Invenția prezintă următoarele avantaje:

— agentul antistatic se obține printr-un proces tehnologic complex, realizat într-un sistem simplu, ușor controlabil, care conduce la un produs omogen;

— compoziția, conform invenției, conferă efecte multiple de antistatizare, emoliere, coeziune, lubrifiere, conducînd la indici tehnologici corespunzători la fabricarea și prelucrarea firelor și fibrelor sintetice.

Dosar nr.: 106157
Data înregistrării: 29.12.1981
Data publicării: 30.03.1984
Solicitant: Institutul de Cercetări Chimice, București

Int. Cl.[3]: CO9K3/16
Titular: Combinatul de Fibre Sintetice, Săvinești

PROCEDEU DE PURIFICARE A PERCLORMETILMERCAPTANULUI

Brevet R.S.R. nr. 82984

Invenția se referă la un procedeu de purificare a perclormetilmercaptanului, intermediar important în sinteza pesticidelor.

Prin procedeul descris se purifică perclormetilmercaptanul dintr-un amestec de 85% $CSCl_4$ și 15% cloruri de sulf. În scopul obținerii unui randament ridicat de purificare de 98—99%, se îndepărtează monoclorura de sulf din amestec, prin hidroliza oxidativă a acesteia, folosind ca agent de oxidare clorul, într-un mediu apos, cu barbotare simultană de aer la temperaturi optime, cuprinse între 10 și 15°C, purificarea perclormetilmercaptanului brut realizîndu-se după îndepărtarea prin distilare a fracțiunilor volatile.

Procedeul de purificare a perclormetilmercaptanului prezintă avantajul obținerii unui randament de purificare de 99%.

Dosar nr. 105708
Data înregistrării: 04.11.1981
Data publicării: 28.02.1984
Solicitant: Institutul de Cercetări pentru Pesticide, București

Int. C.l[3]: CO7C149/06
Titular: Combinatul Petrochimic, Borzești, Municipiul Gheorghe Gheorghiu-Dej, Jud. Bacău

noutăți pe meridiane

• conjunctură economică

O nouă prognoză privind evoluția prețului țițeiului pînă la sfîrșitul secolului

În S.U.A., s-a dat publicității un nou studiu de prognoză, privind evoluția prețului țițeiului pînă la sfîrșitul acestui secol, ținînd seama de evoluția consumului mondial de țiței și de evoluția prețurilor celorlalte resurse energetice (cărbunii și gazele naturale).

Pe baza studiilor efectuate a rezultat că, în prețuri curente, barilul de țiței va fi vîndut de către țările membre OPEC cu circa 38,25 $ în anul 1990, cu 58 $, în anul 1995 și cu 89 $, în anul 2000.

Ținînd însă seama de faptul că se prevede că inflația va cunoaște, pe plan mondial, indici de creștere a prețurilor, în general, mai mari decît cei ai creșterii prețului țițeiului, s-a ajuns la concluzia că, în prețuri constante, prețul barilului de țiței, în anul 1990, va fi mai redus decît cel de astăzi.

În prețuri constante 1984, prețul barilului de țiței va atinge, în anul 1990, 25,38 $, în 1995, 27,45 $ iar în anul 2000, 30 $.

În ceea ce privește prețul gazelor naturale, acesta este estimat în S.U.A., în medie, la 2,62 $/mil. BTU. În prețuri curente, se apreciază că el va crește la 4,26 $/mil. BTU în 1990, la 6,42 $/mil. BTU în 1995, și la 9,58 $/mil. BTU în anul 2000.

În prețuri constante 1984 prețul gazelor naturale în S.U.A. se apreciază că va crește la 2,83 $ pe mil. BTU. în 1990, la 3,04 $/mil. BTU. în 1995 și, respectiv, la 3,23 $/mil. BTU în anul 2000, stiuație în care prețul gazelor naturale va crește, în perspectivă, cu indici ceva mai mari decît prețul țițeiului.

Din același studiu se desprinde și concluzia că, începînd din anul 1988, industria petrochimică va cunoaște o nouă dezvoltare, cu tot pesimismul actual al majorității experților din acest domeniu.

În următorii trei ani, prețurile se vor reașeza la majoritatea produselor petrochimice, astfel încît să asigure acoperirea costurilor și a amortizărilor, ca urmare a creșterii consumului (fapt ce va duce la creșterea indicelui de utilizare a instalațiilor și, implicit, la reducerea costurilor de fabricație) și a reducerii costurilor de fabricație, prin folosirea unor tehnologii menite să reducă consumurile specifice de materii prime și utilități.

În țările vest-europene, se apreciază că consumul de gaze naturale va crește de la 169 mil. t țiței echivalent în 1982 (respectiv, 177 mil. t țiței echivalent în anul 1983), la 228 mil. t țiței echivalent în anul 2000.

Din acest consum, producția proprie a țărilor menționate va acoperi numai 140 mil. t țiței echivalent în anul 1990 și 74 mil. t țiței echivalent în anul 2000, restul gazelor naturale urmînd a fi importate din Uniunea Sovietică, Algeria, Orientul Mijlociu etc.

Din consumul de gaze naturale total al țărilor vest-europene, consumul casnic și comercial se apreciază că va crește de la 78 mil. t țiței echivalent în anul 1982, la 112 mil. t țiței echivalent în anul 2000, cu un indice mediu anual de 2%. Consumul pentru termocentrale se estimează a rămîne constant în această perioadă, la 25 mil. t țiței echivalent anual.

Hydroc. Process. 11/84

M.L

Acțiuni de restructurare a industriei petrochimice vest-europene

Pentru a putea face față concurenței, în ultimul timp au avut loc noi acțiuni de restructurare în industria petrochimică vest-europeană.

Printre acestea, se numără și convențiile încheiate între companiile britanice ICI și British Petroleum. Ca urmare a acestor convenții, cele două companii s-au specializat, ICI în producția de policlorură de vinil, iar British Petroleum în polietilenă de mică densitate.

Pentru realizarea acestei specializări, pe care cele două companii o cred utilă pentru a realiza producții mai eficiente, respectiv, cu costuri de fabricație mai mici, compania ICI a vîndut companiei British Petroleum toate instalațiile de polietilenă de mică densitate considerate eficiente pe care le deținea, precum și toate licențele aferente, iar compania British Petroleum a vîndut companiei ICI toate instalațiile de policlorură de vinil considerate eficiente și toate licențele aferente.

În urma acestor acțiuni, compania ICI a închis încă de anul trecut toate instalațiile de polietilenă de mică densitate ineficiente ce nu au putut fi vîndute, renunțînd astfel definitiv la fabricarea polietilenei de mică densitate pe teritoriul Angliei.

În mod similar, compania British Petroleum a închis toate instalațiile de policlorură de vinil și de monomer aferente ce nu au putut fi vîndute companiei ICI, întrucît au fost considerate nerentabile.

Compania ICI, care deținea o cotă parte importantă la o instalație de piroliză pentru producerea etilenei construită în comun de cele două companii menționate, a cumpărat și cota parte a companiei British Petroleum, fapt ce i-a permis să dezafecteze toate instalațiile mici de piroliză pe care le deținea și care au devenit nerentabile.

Prin aceste acțiuni de restructurare, au fost închise, de fapt, instalațiile vechi de polietilenă de mică densitate și de policlorură de vinil, care constituiau un excedent de capacitate față de posibilitatea de desfacere a acestor produse, așa încît instalațiile menținute în funcțiune după restructurare au un indice de utilizare a capacității de producție ridicat, situație în care cheltuielile de fabricație se reduc în mod inerent.

Ca urmare a acestei restructurări, cele două companii s-au specializat, putînd fiecare să își dezvolte producția de profilul său, în funcție de necesități.

Această acțiune a avut loc în cadrul programului de măsuri adoptate de Comisia economică vest-europeană de reducere a excedentului de capacitate în industria petrochimică a Pieței comune. Conform acestui program extinderea producției și acțiunile de restructurare a producției sînt permise numai dacă nu este eliminată concurența și nu se stabilește un preț fix între producători, care să împiedice libera concurență.

O altă acțiune de restructurare similară, de asemenea de mari proporții, a avut loc anul trecut între companiile vest-europene AKZO și Shell, acțiune care, ca și cea anterioară, a fost aprobată de Comisia economică vest-europeană. În paralel cu acestea, alte acțiuni asemănătoare, de mai mici proporții, au loc în vederea lichidării excedentului de capacități de producție și a folosirii instalațiilor cele mai moderne, pe cît posibil la capacitate nominală pentru a reduce costurile de fabricație.

Hydroc. Process. 10/1984

M.L.

Realizări și perspective în utilizarea zeoliților

Zeoliții sintetici continuă să atragă atenția oamenilor de știință și a tehnologilor din industrie, datorită faptului că acești catalizatori permit să se realizeze procese eficiente ce nu pot fi realizate cu ajutorul altor catalizatori.

Principalele caracteristici ale zeoliților sînt o structură atomică ordonată, o capacitate de adsorbție deosebit de mare și o activitate catalitică deosebită, ce permite utilizarea lor în domenii variate.

În prezent, specialiștii sînt preocupați de obținerea unei cantități sporite de benzine și motorine din aceeași cantitate de țiței, folosind zeoliți. Zeoliții, datorită structurii lor, au o capacitate mare de adsorbție a vaporilor de apă din gaze, motiv datorită căruia au început să fie utilizați la deshidratarea gazelor naturale în rețelele de distribuție a gazelor din

nordul Europei. Ei sînt utilizaţi şi la deshidratarea combustibilului pentru avioanele cu reacţie, pentru ca urmele de apă să nu cristalizeze la altitudine mare.

Datorită faptului că diametrul porilor de zeolit este uniform, aceştia au început să fie utilizaţi şi ca site moleculare la separarea din amestec a unor molecule de dimensiuni diferite.

Dar din punctul de vedere al tonajului, primul loc între consumatorii de zeoliţi îl ocupă instalaţiile de dedurizare a apei. Datorită proprietăţii zeoliţilor de a reţine ioni, o serie de producători de detergenţi au început să-i utilizeze ca adaos la detergenţi în locul fosfaţilor, ce provoacă binecunoscutul proces de eutroficare a apelor.

Utilizarea zeoliţilor drept catalizatori a produs, după părerea multor specialişti, un adevărat şoc economic în industria chimică şi petrochimică. Primele aplicaţii axate pe proprietăţile catalitice ale zeoliţilor au început din anul 1962, cînd compania Mobil Oil Corporation a reuşit să obţină cu ajutorul acestora cantităţi sporite de benzine dintr-o tonă de ţiţei. În prezent, această tehnologie este aplicată în 90% din rafinăriile existente pe plan mondial. În unele ţări, a fost posibilă reducerea importurilor de ţiţei folosind zeoliţii drept catalizatori de cracare. În această aplicaţie, activitatea catalitică a zeoliţilor constă din ruperea moleculelor mari, cu punct de fierbere ridicat, în molecule mai mici, de tipul celor ce intră în compoziţia benzinei.

Continuînd cercetările axate pe activitatea de cracare catalitică a zeoliţilor, oamenii de ştiinţă au pus la punct atît metode de fabricare a zeoliţilor cu activitate catalitică superioară, cît şi metode pentru sinteza zeoliţilor cu diametre de pori diferiţi, demonstrînd totodată că activitatea catalitică a zeoliţilor poate fi limitată numai la molecule mici, care pot intra în porii de diametru determinat, realizînd astfel zeoliţi selectivi.

Dintre zeoliţii folosiţi drept catalizatori cu cea mai largă utilizare, trebuie menţionat produsul ZMS-5, a cărui activitate catalitică poate fi predeterminată pentru o anumită reacţie, în funcţie de necesităţi şi a cărui activitate este deosebit de îndelungată. Cu ajutorul acestui catalizator, se pot face molecule mai mici din molecule mai mari, după cum se pot construi molecule mai mari din molecule mai mici, fapt pentru care şi-a găsit numeroase utilizări în industria petrochimică.

Cu ajutorul acestui catalizator, hidrocarburile parafinice superioare pot fi cracate la fracţiuni de benzină, motiv pentru care compania Mobil a pus la punct un procedeu de deparafinare a fracţiunilor petroliere superioare şi a uleiurilor, ce constituie o alternativă foarte eficientă din punct de vedere economic la procedeele convenţionale de deparafinare cu solvenţi, mari consumatoare de energie. Se afirmă că deparafinarea catalitică cu ajutorul catalizatorului ZSM-5 duce, în comparaţie cu procedeele convenţionale, la o reducere a investiţiei specifice cu 10—30% şi a costurilor de fabricaţie cu 30—60%, iar randamentul de deparafinare este cu 15% mai mare decît în cazul deparafinării cu solvent.

Recent, un nou catalizator de cracare catalitică de tip ZSM-5 a dus la îmbunătăţirea indicelui octanic al benzinelor, necesitate deosebit de stringentă în momentul actual, cînd pe plan mondial se tinde la renunţarea utilizării tetraetilplumbului. Noile procedee care prevăd utilizarea la cracarea catalitică a unui amestec de catalizatori ZSM-5, TCC şi FCC asigură o cracare selectivă şi o izomerizare a hidrocarburilor cracate la produse cu indice octanic superior. Aceşti catalizatori pot fi utilizaţi în instalaţiile de cracare în pat fluidizat existente, fără a mai fi necesare modificări.

De asemenea, catalizatorul ZSM-5 poate fi utilizat şi la rearanjarea grupelor metil fixate de hidrocarburi ciclice sau aromatice, permiţînd obţinerea izomerilor valoroşi din izomeri cu utilizare restrînsă. Astfel, un amestec de orto şi meta-xilen poate fi izomerizat la para-xilen materie primă de bază pentru fabricarea fibrelor poliesterice, cu ajutorul acestui catalizator.

Un proces similar realizat cu ajutorul catalizatorului ZSM-5 este cel de disproporţionare a toluenului la benzen şi xilen. Acest procedeu se afirmă că este mai eficient decît celelalte procedee convenţionale de disproporţionare.

Tot cu ajutorul catalizatorului ZSM-5, se poate alchila benzenul cu etilenă obţinîndu-se etilbenzenul destinat fabricării stirenului. Procedeul este mai avantajos decît cel de alchilare cu ajutorul clorurii de aluminiu. Utilizarea catalizatorului ZSM-5 la fabricarea para-metilstirenului prin condensarea toluenului cu etilenă cu formarea para-etiltoluenului se bucură de un succes deosebit, datorită marii selectivităţi (peste 97%) la para-etiltoluen.

Acesta este dehidrogenat la para-metilstiren, al cărui polimer are proprietăţi superioare polistirenului. O cale directă de obţinere a benzinei din metanol este posibilă cu ajutorul catalizatorului ZSM-5, benzinele obţinute avînd cifră octanică ridicată. În primăvara acestui an, acest procedeu a fost industrializat în Noua Zeelandă, care dispune de mari zăcăminte de gaze naturale, care, prin intermediul metanolului, sînt transformate în benzină auto. Instalaţia dispune de o capacitate de producţie de 14 000 baril/zi, acoperind o treime din necesităţile ţării. Acest procedeu a fost în prealabil experimentat într-o instalaţie simiindustrială amplasată în R. F. Germania, cu o capacitate de producţie de 100 baril/zi experimentările încheindu-se cu succes la sfîrşitul anului 1982. Prin reglarea condiţiilor de reacţie (temperatura şi presiunea) s-a constatat, cu acest prilej, că se pot obţine molecule mai mici sau chiar şi mai mari decît cele din compoziţia benzinei. Din experimentări a rezultat, de asemenea, că se poate obţine din metanol (obţinut din cărbune), în funcţie de condiţiile de lucru, o gamă largă de hidrocarburi lichide, în afară de benzina sintetică. Rezultatele obţinute au permis realizarea în ultimii ani a 5 instalaţii industriale, echipate cu 35 de reactoare, catalizatorul ZSM-5 fiind în această situaţie primul factor care a generat lichefierea eficientă a cărbunilor pentru obţinerea unei game largi de produse, similare cu cele rezultate din prelucrarea ţiţeiului.

ECN 1954/84

M.L.

Evoluţia preţurilor produselor chimice pe plan mondial în ultimele două decenii

Preţurile produselor chimice variază de la o ţară la alta, în funcţie de conjunctură şi de evoluţia preţurilor materiilor prime şi a costului utilităţilor şi, îndeosebi, a resurselor energetice, aşa încît un preţ mediu pe plan mondial, precum şi evoluţia lui poate că nu ar fi întotdeauna reprezentativ. Asociaţia Industriilor Chimice Elveţiene a dat publicităţii

Tabelul 1

	1983		1984	
	martie	septembrie	martie	septembrie
Indicele general al preţurilor	168,1	171,5	174,8	179,6
Indicele mediu al preţurilor produselor chimice	140,1	141,0	144,0	146,4
Indicii de preţuri pe subramuri:				
— produse anorganice	166,9	166,2	167,8	172,8
— produse organice	164,5	163,1	174,0	179,8
— coloranţi şi pigmenţi sintetici organici	111,3	111,1	109,6	109,2
— materiale plastice	104,0	107,2	110,9	110,7
— îngrăşăminte	150,2	154,3	152,7	151,6
— produse cosmetice	198,1	204,8	211,3	210,2
— adezivi	170,4	173,5	177,2	181,5
— produse farmaceutice	137,6	139,9	141,7	143,4

indicii de prețuri pe grupe de produse în ultimii 22 de ani (luînd ca bază anul 1963—100%) precum și indicele general al prețurilor pe această perioadă (tabelul 1).
Din tabelul 1, ca de altfel și din alte date publicate în străinătate, rezultă faptul că indicele mediu de creștere a prețurilor produselor chimice este mai mic decît indicele general al prețurilor și că această situație tinde să se mențină, singura grupă de produse la care indicele mediu al prețurilor a fost mai mare decît indicele general al prețurilor fiind grupa de produse cosmetice. Grupele de adezivi, de produse anorganice și de produse organice de bază au indici de prețuri foarte apropiați de indicele general al prețurilor.

Cei mai mici indici de creștere a prețurilor se găsesc la coloranți și pigmenți organici și la materiale plastice, unde cererile consumatorilor sînt mult mai reduse decît capacitățile de producție disponibile.
Deși în unele subramuri ale industriei chimice (coloranți, îngrășăminte chimice) prețurile au fost mai reduse în septembrie 1984 față de septembrie 1983, pe ansamblul industriei chimice, se poate afirma că indicele mediu de creștere a prețurilor urmează o curbă lentă de creștere, paralelă cu cea a indicelui mediu general al prețurilor.

ECN 1154/84

M.L.

• tehnico-științifice

Un nou procedeu ce permite reducerea cheltuielilor de producție la fabricarea anhidridei ftalice

Compania italiană Alusuisse a pus la punct un nou procedeu de oxidare a ortoxilenului la anhidrida ftalică cu ajutorul unei cantități mai reduse de aer, care prezintă următoarele avantaje:
— creșterea productivității catalizatorului, cu peste 40%;
— reducerea raportului aer: ortoxilen de la 20:1 la 9:1;
— reducerea investiției specifice și a consumului de energie, care reduce costul total al anhidridei ftalice cu circa 30 $/t.

Procedeul a fost pus la punct în urma unor cercetări ce au durat doi ani și au permis realizarea unui nou catalizator, activ la un raport aer: ortoxilen mai mic.

Noul procedeu, denumit LAR (low air ratio), nu se deosebește din punctul de vedere al fluxului de fabricație și al utilajelor de procedeele convenționale.

În procedeul LAR, aerul este introdus cu ajutorul unei suflante printr-un preîncălzitor într-un carburator de construcție specială unde vaporizează ortoxilenul introdus preîncălzit. Amestecul de aer-ortoxilen, conținînd 134 g ortoxilen/Nm³ (față de numai 65 g în procedeele convenționale) este introdus într-un reactor cu fascicul tubular, din care căldura de reacție este preluată cu ajutorul unui circuit de săruri topite ce circulă prin spațiul intertubular.

Ca urmare a reducerii volumului de gaze reziduale în comparație cu procedeele convenționale, se reduce în mod corespunzător și căldura eliminată de acestea, aceasta fiind recuperată din reactor cu ajutorul sărurilor topite.

Gazele rezultate din reactor sînt trecute printr-un schimbător de căldură, unde căldura este cedată în mare parte unui circuit de apă pentru preîncălzirea acesteia, și apoi sînt introduse în sublimatoare cu funcționare alternativă unde are loc separarea anhidridei ftalice brute. Apa preîncălzită în schimbătorul de căldură menit să răcească parțial gazele de reacție este introdusă într-un generator de abur de înaltă presiune ce funcționează cu ajutorul sărurilor topite evacuate în circuit închis din reactor.

Faptul că în acest procedeu se lucrează cu debite mai mici de aer a făcut posibilă recuperarea anhidridei ftalice brute în formă lichidă din gazele de reacție ce ies din schimbătorul de căldură montat înaintea sublimatoarelor. Cantitatea de anhidridă ftalică ce poate fi astfel recuperată reprezintă 50% din cea produsă, reducîndu-se proporțional (în comparație cu instalațiile convenționale) volumul sublimatoarelor. În aceste condiții, randamentul global de recuperare a anhidridei ftalice obținute este de peste 99,6%.

Din punct de vedere energetic, noul procedeu permite o creștere a cantităților de căldură recuperate cu 70% în comparație cu procedeele convenționale și o reducere cu 60% a energiei consumate în proces.

În cazul unei instalații de anhidridă ftalică ce nu consumă nici un fel de energie din exterior, aceasta debitează, folosind procedeul LAR, 4,3 t abur de 15 at pe tona de anhidridă ftalică, după ce s-au acoperit toate nevoile energetice ale instalației.

Consumurile specifice de materii prime și utilități pe tona de anhidridă ftalică pură în procedeul LAR, în comparație cu procedeele convenționale sînt prezentate în tabelul 1.

În cazul unei instalații de anhidridă ftalică cu o capacitate de producție anuală de 40 000 t, costul acesteia scade de la 14 000 000 $, în cazul unei instalații convenționale, la 11 990 000 $ în cazul unei instalații LAR. În tabelul 2 se indică în $/t prețul de cost al tonei de anhidridă ftalică, pornind de la următoarele prețuri pentru materii prime și utilități: ortoxilen (min. 95%) 370 $/t; anhidridă maleică recuperată din soluție 270 $/t; combustibil 19 $/t; energie electrică 5 c/kWh; abut 14,3 $/t; apă de răcire 1,25 c/m³ și apă demineralizată 40 c/m³.

Este de menționat faptul că prețul de vînzare a anhidridei ftalice la mijlocul anului 1984 a fost de 520 $/t.

Din economiile realizate, circa 40% provin din sporul de energie debitat de instalație, respectiv, dintr-o recuperare superioară a căldurii de reacție, iar restul din diferențe de amortizări.

Acest procedeu constituie unul din numeroasele exemple de realizare a unor produse petrochimice cu costuri mai reduse, acțiune ce a căpătat în ultimii ani ample dimensiuni pe plan mondial, ca urmare a creșterii prețurilor resurselor energetice, în general, și a țițeiului, în special, precum și drept urmare a concurenței dintre numeroșii producători care urmăresc realizarea producției la costuri mai

Tabelul 1

Consumuri specifice	Procedee	
	convenționale	LAR
Ortoxilen (100%), kg	925	925
Catalizatori și chimicale, $	4,0	3,1
Abur de 15 at, kg	4 210	4 310
Apă demineralizată, m³	5,084	4,875
Apă de răcire (Δt = 10°C), m³	71	—
Energie electrică, kWh	144	—
Combustibil, mil. kcal	0,4	—
Combustibil echivalent debitat, mil.kcal	2,246	3,081

Tabelul 2

	Procedeul	
	convențional	LAR
Materii prime	360,3	360,3
Subproduse valorificate	16,5	16,5
Utilități debitate	42,5	59,7
Catalizatori și chimicale	4,0	3,1
Manopere directe	9,4	9,4
Întreținere	14,5	12,2
Laborator	0,9	0,9
Total costuri directe	330,1	309,7
Manoperă indirectă	10,6	9,9
Amortizare	90,9	76,3
Taxe și asigurări	5,5	4,6
Deprecieri	40,5	33,9
Dobînzi la fondul de rulment	10,2	9,2
Total costuri	487,6	443,6

Tabelul 1

Costul instalației la limita bateriei	Variantă veche		Varianta nouă	
	38 600 000		33 500 000	
Consumuri specifice	cantități	cost	cantități	cost
n-parafine	0,820 t	369	0,830 t	373,2
Benzen	0,335 t	150,8	0,335 t	150,8
Subproduse debitate	0,155 t	59,3	0,165 t	62,7
Catalizatori		5,7		14,7
Acid fluorhidric	1,1 kg	1,6	1,1 kg	1,6
Chimicale		0,7		0,6
Energie electrică	463 kWh	20,8	248 kWh	11,2
Abur medie presiune	0,21 t	2,9	0,15 t	2,1
Abur joasă presiune	0,09 t	1,0	0,09 t	1,0
Apă de răcire	27 m³	0,4	20 m³	0,3
Combustibil	$2{,}8 \cdot 10^6$ kcal	50,9	$1 \cdot 6.10^6$ kcal	28,8
Manoperă directă 4 oameni/schimb		7,6		7,6
		1,9		1,9
Întreținere		23,2		20,1
Taxe, deprecieri, dobînzi, amortizări		306,8		268,0
Total costuri de producție		886,0		819,5

mici, pentru a-și asigura desfacerea și, respectiv, utilizarea cît mai completă a capacității de producție.

Hydroc. Process. 11/84

M.L.

Progrese în producția de alchilbenzeni liniari

În anul 1968, a început industrializarea procedeului Pacol, pus la punct de către compania UOP, pentru obținerea monoolefinelor liniare C_{10}—C_{15} prin dehidrogenarea catalitică selectivă a *n*-parafinelor corespunzătoare. Creșterea sensibilă a prețurilor materiilor prime și ale utilităților în perioada 1974—1981 a dus la necesitatea unor ample cercetări în vederea reducerii costurilor de fabricație a monoolefinelor, realizîndu-se o nouă variantă cu un grad ridicat de conversie a *n*-parafinelor la monoolefine. Printre modificările importante aduse procedeului Pacol, figurează și utilizarea unui nou tip de catalizator de dehidrogenare DeH-7 în locul celui folosit inițial (DeH-5), care are o perioadă mai îndelungată de utilizare, își menține selectivitatea și asigură un grad de conversie mai ridicat cu 45%. După ample experimentări, noul catalizator a fost introdus în instalații industriale la sfîrșitul anului 1984.

În paralel cu acestea, s-au mai adus instalațiilor Pacol și o serie de modificări axate pe creșterea eficienței utilizării căldurilor de reacție, pe reducerea pierderilor de căldură la coloanele de fracționare și a pierderilor de presiune.

Instalațiile Pacol fiind cuplate cu instalații de alchilare catalitică a monoolefinelor cu benzenul în prezența acidului fluorhidric, analiza costurilor comparative dintre vechiul procedeu Pacol și noua variantă este făcută în tabelul 1 pentru o instalație cu o capacitate de 50 000 t/an alchilibenzeni liniari, costurile fiind indicate în mii $/t de alchilbenzen liniar.

Ținînd seama de faptul că, în prețuri S.U.A. 1984, prețul de vînzare a alchilbenzenilor liniari a fost de 907 $/t, în noua variantă tehnologică rezultă un beneficiu net de 150 $/t față de numai 84 $/t în cazul utilizării vechii tehnologii. Desigur, costurile reale diferă și în funcție de amplasament și de mărimea instalației, dar ele duc, în final, la aceeași concluzie: noua variantă dublează beneficiile. Noua variantă se poate aplica și în instalațiile existente, cu prilejul modernizării acestora.

Hydroc. Process. 11/84

M.L.

Progrese în fabricarea clorurii de vinil prin oxiclorurare

Procedeul de fabricare a clorurii de vinil prin oxiclorurare a fost industrializat de compania Shell în anul 1971, folosind aerul ca agent de oxidare. Cercetări mai recente au permis înlocuirea lui cu oxigen, pentru creșterea capacităților de producție a instalațiilor existente cu pînă la 75%. Pentru ca amestecul de etilenă, acid clorhidric și oxigen să nu intre în limitele de explozie, se utilizează în reacție un exces de etilenă, care este comprimat și reciclat în reactor, după separarea prin condensare a dicloretanului și a apei din produsele de reacție.

Cercetările privind înlocuirea aerului cu oxigen au început într-o instalație pilot încă din anii '70, pe același pilot în care a fost pus la punct procedeul de oxiclorurare cu aer. De la primele încercări, capacitatea de producție a pilotului folosind oxigen în loc de aer s-a dovedit a fi dublă. Pe această instalație, s-au studiat toți parametri necesari industrializării noului procedeu (temperaturi, presiuni, debite, raporturile dintre reactanți) și, în mod deosebit, parametri care să evite orice posibilitate de explozie. De asemenea, s-a pus la punct o tehnologie specială care să asigure realizarea unui amestec uniform de oxigen cu ceilalți reactanți, astfel încît instalația să prezinte o siguranță totală în exploatare.

În anul 1979, instalațiile de oxiclorurare de la Deer Park au fost trecute pe oxidarea cu oxigen. Din calcule a rezultat că acesată instalație va putea produce cu 75% mai multă clorură de vinil decît atunci cînd s-a folosit aerul ca agent de oxidare. Lipsa de etilenă a limitat, însă, producția la numai 150% față de cea inițială. În tabelul 1 se indică randamentele de conversie a etilenei în cele două variante tehnologice, în %.

Tabelul 1

	Oxiclorurare cu	
	aer	oxigen
Dicloretan	95,1	97,28
Clorură de etil	1,73	1,50
Oxizi de carbon	1,78	0,68
1,1,2-tricloretan	0,88	0,08
Alți componenți	0,50	0,48
Gradul de conversie a acidului clorhidric	99,13	99,83

În comparație cu procedeul de oxidare cu aer, procedeul de oxidare cu oxigen prezintă avantajul că emisiunile de noxe în atmosferă în faza de pornire a insta-

laţiei sînt mult mai reduse şi volumul de gaze ce trebuie incinerate pe parcursul funcţionării instalaţiei este mai redus.
Faptul că randamentele de conversie a etilenei şi a acidului clorhidric sînt mai bune în noua variantă tehnologică, precum şi faptul că se poate realiza un spor de capacitate de producţie de 75% în instalaţiile existente duc la concluzia că, în viitorul nu prea îndepărtat, oxiclorurarea etilenei cu oxigen se va generaliza astfel încît vor mai fi necesare noi capacităţi de producţie de fabrici de oxigen pentru creşterile de consum ce se întrevăd pentru policlorură de vinil.
Procedeul descris în noua variantă cu oxigen constituie un exemplu privind posibilităţile de perfecţionare a procedeelor existente în vederea reducerii costurilor de fabricaţie, ca urmare a creşterii preţului materiilor prime şi a resurselor energetice pe plan mondial.

Hydroc. Process. 11/84

M.L.

Un nou procedeu de extracţie a nichelului şi a sulfatului de magneziu din serpentine

În acest procedeu, elaborat de Şcoala politehnică din Wroclaw (brevetul polonez nr. 109239), minereul este măcinat pînă la granulaţie de sub 1 mm şi apoi spălat în contracurent, la presiune normală, cu o soluţie de acid sulfuric într-o cantitate astfel determinată încît să fie sub cea stoichiometric necesară dizolvării magneziului, fierului, aluminiului şi calciului existente în minereu. Spălarea are loc la o temperatură de 90—95°C. După spălare, minereul este neutralizat pînă la un *p*H de 3,5—4,5 cu ajutorul oxidului de magneziu sau de calciu. În timpul neutralizării, se precipită hidroxizii de fier, crom şi aluminiu. Soluţia neutralizată este apoi filtrată şi supusă unei a doua neutralizări, la o temperatură de 60—90°C pînă la un *p*H de 7,0—7,5.
La această ultimă neutralizare, se separă sub formă de precipitat un concentrat de nichel. Soluţia rămasă după o nouă filtrare este supusă unei cristalizări cu obţinerea de sulfat de magneziu anhidru. După separarea sulfatului de magneziu, soluţia epuizată este amestecată cu acid sulfuric concentrat şi reciclată pentru o nouă spălare a serpentinei.
Autorii procedeului afirmă că randamentul de extracţie a nichelului este foarte bun şi că procedeul se aplică la minereuri cu pînă la 1% nichel.

Techn. pol. 4/84

M.L.

Un nou catalizator de oxidoreducere

Cercetătorii universităţii din Torun au pus la punct un nou catalizator de oxidoreducţie ce constituie obiectul brevetului polonez nr. 120256. Acest catalizator este destinat pilelor cu combustibil. Principalul avantaj îl constituie faptul că noul catalizator este mult mai activ în procesele de oxidoreducere decît catalizatorii folosiţi pînă în prezent. Un alt avantaj constă în simplitatea preparării lui.
Noul catalizator este compus dintr-un amestec de anhidridă piromelitică (eventual cu adaos de ftalonitril) cu uree şi săruri sau oxizi de fier. Amestecul astfel preparat este încălzit timp de 8 min într-un curent de amoniac, la o temperatură superioară punctului de topire a ureei. Apoi, amestecul este încălzit, în continuare, sub vid la o temperatură inferioară punctului de descompunere a ftalocianinei de fier. Încălzirea sub vid are ca scop creşterea gradului de polimerizare şi a conductibilităţii termice a ftalocianinei, micşorîndu-i astfel solubilitatea.
Pentru creşterea probabilităţii de substituţie a atomilor de hidrogen din nucleul pirolic cu atomi de fier, se foloseşte un exces de săruri de fier (sulfaţi, cloruri sau fosfaţi anhidri) faţă de cantităţile stoichiometric necesare. Excesul de fier nelegat sub formă de ftalocianină de fier este eliminat prin tratarea produsului, după încălzire sub vid cu acid clorhidric gaz, urmată de spălare cu apă, metanol sau dioxan.
Activitatea electrochimică a noului catalizator este de $0{,}60.10^3$—$1{,}25.10^3$ A/m² pentru un potenţial de 0,85 V şi de $0{,}18.10$ m³ A/m²— $0{,}40.10^3$ A/m² pentru un potenţial de 0,90 V, aceste valori fiind determinate la temperatura de 318 K.

Techn. pol. 4/84

M.L.

Obţinerea izobutilenei din metanol

În prezenţa silicalitului (S-115) impregnat cu oxid de toriu, zirconiu, titan sau mangan, drept catalizator, se obţine din metanol un amestec de gaze ce conţine 8—15% izobutilenă şi 15—50% izobutan. Izobutilena recuperată din gaze poate fi utilizată la fabricarea metil-*terţ*-butileterului, a cauciucului butilic, a polibutenelor a copolimerului anhidridă maleică-izobutilenă, sau la sinteza dimetilhexadienei (un intermediar folosit la fabricarea insecticidelor piretroide), iar izobutanul poate fi dehidrogenat pentru obţinerea izobutilenei.
Pînă în prezent, pe plan mondial, majoritatea izobutilenei este obţinută din fracţiuni C_4 rezultate de la cracarea cu abur sau de la cracarea catalitică. Conţinutul în izobutilenă variază între 18—32% în primul caz şi între 10—20% în al doilea caz. Capacităţile de izobutilenă actuale estimate pe plan mondial sînt de 3,5 mil.t/an şi devin total insuficiente dacă programul de renunţare la utilizarea tetraetilplumbului în benzină (la care s-au angajat majoritatea ţărilor industriale) se va respecta, întrucît principalul înlocuitor devine metil-*terţ*-butileterul ce se obţine din izobutilenă. Deficitul actual în izobutilenă în ţările industrializate depăşeşte cîteva milioane t/an. De aceea, fabricarea metil-*terţ*-butileterului din izobutilena obţinută din metanol prezintă din ce în ce mai mult interes. În multe ţări din lume se fac cercetări axate pe trecerea metanolului în hidrocarburi superioare pe o gamă foarte largă de catalizatori.
Cercetătorii Universităţii din Texas şi-au orientat cercetările spre obţinerea de izobutilenă din metanol în prezenţa silicalitului S-115 produs de compania Union Carbide. Catalizatorul a fost calcinat la 468°C înainte de utilizare. Probele făcute prin folosirea silicalitului ca atare şi apoi impregnat cu azotat de toriu şi calcinat în atmosferă de azot la temperaturi de 471°C au dus la rezultate diferite. De asemenea, au fost utilizaţi catalizatori similari impregnaţi şi cu titan, zirconiu şi mangan. În funcţie de temperatura de lucru, compoziţia catalizatorului, presiunea de lucru şi viteza de trecere, s-au obţinut rezultate diferite.
Conţinutul cel mai ridicat în izobutilenă s-a obţinut cu un silicalit impregnat cu zirconiu 14,70%, lucrîndu-se la o temperatură de 411°C. În paralel, a rezultat 19,23% izobutan, 2,40% *n*-butan, 2,84% 1-butenă, 9,80% 2-butenă, 5,98% propan, 31,26% propilenă, 11,99% etilenă, precum şi mici cantităţi de metan, oxid şi bioxid de carbon.
În etapa actuală, procedeul nu este încă gata pentru industrializare, întrucît nu se deţin toate elementele necesare unei producţii optimizate axate pe fabricarea optimă a celorlalte produse valoroase ce rezultă în paralel cu izobutilena, dar se apreciază că, în viitorul nu prea îndepărtat, în măsura în care parametrii procesului vor permite obţinerea de produse secundare care să asigure o eficienţă economică prin valorificare, procedeul va fi industrializat, constituind o cale nouă de obţinere a unor materii prime petrochimice din gaz metan prin intermediul metanolului.

Hydroc. Process. 11/84

M.L.

Obţinerea buţadienei dintr-un amestec de butan—butene

Compania japoneză Nippon-Zeon a pus la punct un procedeu de obţinere a butadienei din gazele reziduale provenite de la cracarea catalitică (fracţiuni C_4) după separarea prealabilă a butadienei şi a izobutenei. Aceste gaze, devenite în proces materie primă, conţin, în principal, amestec de *n*-butenă şi butan.
În proces sînt utilizate ca diluant gazele reziduale provenite de la recuperarea butadienei brute. Pentru obţinerea butadienei, autorii procedeului au pus la punct un nou catalizator care, într un reactor cu fascicul tubular, permite oxidehidrogenarea *n*-butenelor la butadiene cu un grad de conversie de 85%. Ca sursă de oxigen, se foloseşte aerul, iar căldura de reacţie este recuperată sub formă de abur.
Gazele rezultate din reacţie sînt răcite la temperatura de 160°C cu recuperarea căldurii, temperatură la care se con-

densează acizii și aldehidele rezultate ca subproduse. De acolo, gazele sînt trecute printr-un absorber cu apă, în care se reţin ultimele cantităţi de aldehide necondensate.

Butadiena brută, conţinînd butan, mici cantităţi de *n*-butene nereacţionate, precum şi oxigen, azot şi bioxid de carbon, este comprimată şi introdusă într-un absorber în care butadiena este reţinută într-un solvent. Gazele neabsorbite intră într-o coloană de recuperare a solventului şi apoi o parte este eliminată şi o parte reintrodusă în reactor, ca diluant. Energia gazelor reziduale este recuperată sub formă de energie electrică, cu ajutorul unei turbine de expansine. Pentru purificarea butadienei brute, aceasta este supusă unui proces de stripare. Cantităţile de butan reziduale sînt prea mici pentru a putea fi reciclate.

Catalizatorul folosit (NZ—G-03) asigură o conversie ridicată a *n*-butenei. Pe baza datelor obţinute în instalaţia pilot, s-a trecut la realizarea unei instalaţii industriale.

Consumurile specifice de materii prime pe tona de butadienă sînt următoarele:

— *n*-butene în materie primă, t	1,158
— solvent pentru extracţia butadienei, t	0,003
— energia electrică, kWh	914
— apă de răcire, m³	431
— abur, t	1,86
— combustibil, kcal	620.10³

Recuperările de energie din căldurile reziduale şi subproduse sînt următoarele, pe tonă de butadienă:

— energia electrică de la turbina de expansiune, kWh	218
— energia electrică de la turbina de abur, kWh	59
— abur, t	2,43
— combustibil recuperat de la subproduse, kcal	350.10³

Autorii procedeului menţionează faptul că energia recuperată urmează a fi confirmată în instalaţii industriale întrucît din staţia pilot datele culese nu sînt concludente.

Procedeul descris constituie un nou pas pe calea valorificării superioare a produselor secundare rezultate din procesele de prelucrare a hidrocarburilor, menite să ducă la obţinerea unor produse mai scumpe şi mai utile pe tonă de ţiţei prelucrat.

Hydroc. Proc. 11/84

M.L.

Un interesant procedeu de obţinere a alcoolilor C_1-C_6 din gazul de sinteză

Institutul Francez de Petrol a pus la punct un nou procedeu de obţinere a alcoolilor C_1—C_6 din gazele de sinteză, folosind drept catalizator un amestec omogen de oxizi de cupru şi cobalt, la care se adaugă cel puţin unul din următoarele metale: aluminiu, ceriu, crom, fier, lantan, mangan, praseodim, neodim, itriu şi zinc, precum şi un metal alcalin sau alcalino-pămîntos.

Randamentul maxim în alcooli C_2 + variază în funcţie de condiţiile de lucru între 20 şi 50%, procedeul avînd, din acest punct de vedere, o mare flexibilitate.

Ca subproduse, rezultă mici cantităţi de hidrocarburi, esteri etilici şi metilici etc. Din cercetările făcute, a rezultat că selectivitatea transformării oxidului de carbon în alcooli C_2 + se reduce, pe măsură ce creşte concentraţia în alcoolii respectivi.

Catalizatorul folosit are o rezistenţă mecanică deosebită, care permite utilizarea acestuia în condiţii de lucru severe, inclusiv în formă de şlam într-o masă de reacţie lichidă.

Condiţiile optime de lucru stabilite pentru acest procedeu sînt următoarele:

— compoziţia gazului (hidrogen; oxid de carbon)	2—2,5
— temperatura de lucru, °C	260—320
— presiunea de lucru, at	6—10
— gradul de conversie a oxidului de carbon, %	
— la o trecere	12—18
— total	peste 90
— selectivitatea procesului la alcooli, %	70—75

Compoziţia produsului rezultat este următoarea, %:

— metanol	50—70
— etanol	16—23
— *n*-propanol	8—14
— *n*-butanol	4—7
— *n*-pentanol	2—3
— C_6+OH	1,5—3

Compoziţia gazelor reziduale după recuperarea oxidului de carbon şi a hidrogenului este următoarea, %:

— metan	70—72
— tean	13—16
— propan	6—9
— butan	2—3

Analiza economică a noului procedeu s-a făcut în tabelul 1 pentru o instalaţie de alcooli C_1-C_6 (conţinînd 70% metanol), la o capacitate de producţie de 600 000 t/an alcooli, în comparaţie cu o instalaţie similară de metanol. Preţurile sînt cele folosite în Europa de vest la mijlocul anului 1983.

Tabelul 1

	metanol, mil. $	alcooli C_1-C_6 mil. $
Costul instalaţiei la la limita bateriei	121	220
Investiţii auxiliare	43	78
Total cost instalaţie	164	298
Costul tonei de produs finit		
Gaze naturalle, 4,5 $/mil. BTU	139,1	222,8
Catalizatori, chimicale, utilităţi	6,0	18,6
Manopera totală directă	4,4	7,2
Manoperă indirectă	3,5	5,8
Taxe şi asigurări	5,5	9,9
Amortizări	27,3	49,6
Costul total al produsului	223	400

Desigur, costul metanolului sau a alcoolilor C_1—C_6 este influenţat de preţul gazelor naturale, care are o pondere de peste 65% în costul total al produselor finite. În măsura în care gazele naturale vor fi mai scumpe decît cărbunii, se poate preconiza trecerea acestei fabricaţii pe gaze de sinteză din cărbuni.

În prezent, preţul alcoolilor C_1—C_6 obţinuţi prin procedee petrochimice convenţionale şi folosiţi ca adaosuri la benzine variază între 700 şi 800 $/t, situaţie în care procedeul descris este foarte avantajos.

Hydroc. Proc. 11/84

M.L.

Un nou procedeu de fabricare a 1-butenei prin dimerizarea etilenei

Institutul Francez de Petrol a pus la punct un nou procedeu catalitic denumit Alfabutol, ce permite dimerizarea selectivă a etilenei la 1-butenă. Procedeul decurge în mediu lichid, în acelaşi solvent fiind solubili reactanţii, catalizatorul şi produsele finite. 1-Butena formată poate reacţiona cu etilena formînd un trimer eterociclic intermediar, ca produs secundar.

Procedeul Alfabutol prezintă următoarele avantaje:

— procesul decurge la temperaturi joase (50—60°C), aşa încît nu necesită un agent de încălzire;

— presiunile de lucru sînt relativ joase (atît cît este necesar să menţină reactanţii în fază lichidă);

— utilajele sînt confecţionate din oţel carbon.

Procesul este continuu, în reactor fiind introdusă etilena şi catalizatorul în debite controlate. Căldura de reacţie este preluată de un circuit de apă trecut printr-un răcitor cu aer. Catalizatorul epuizat este separat din masa de reacţie şi incinerat. Hidrocarburile rezultate sînt trimise la o coloană de fracţionare pentru recuperarea etilenei nereacţionate (ce se recirculă în reactor) şi apoi într-o a doua coloană, în care 1-butena pură se separă de oligomeri (în principal, olefine C_6).

De obicei, instalaţia de Alfabutol se amplasează în vecinătatea unei instalaţii de polietilenă liniară de joasă densitate, iar 1-butena este utilizată drept comonomer sau lîngă o instalaţie de polibutenă-1, unde este folosită ca materie primă.

Costul unei instalaţii de dimerizare a etilenei prin procedeul descris, pentru o capacitate de producţie de 30 000 t/an. 1-butenă este estimat la 2,7 mil. $, iar costurile de dimerizare a etilenei exprimate în $/t de 1-butenă sînt următoarele:

— manoperă	3
— catalizatori şi chimicale	4

Consumurile de utilităţi pe tonă de 1-butenă sînt următoarele:

— energie electrică, kWh 15
— abur de joasă presiune, t 0,6
— apă de răcire, m³ 40

Procedeul se caracterizează printr-o investiţie specifică redusă şi prin obţinerea 1-butenei de calitate superioară.

Hydroc. Proc. 11/84

M.L.

Adăugarea microîngrăşămintelor şi a materialelor secundare

Există cîteva metode cu ajutorul cărora se pot adăuga microîngrăşăminte şi materiale secundare la îngrăşămintele granulate, şi anume: ele pot fi amestecate uscat cu produsul granulat; pot fi utilizate ca acoperiri pentru produsele granulate; pot fi încorporate în timpul fabricării îngrăşămintelor. Cînd se utilizează microîngrăşăminte, amestecarea după ce produsul a fost format şi depozitat permite o flexibilitate în formulare. Totuşi, problema-cheie în acest caz este segregarea, care are loc între granulele produsului şi, de obicei, îngrăşămintele sub formă de pulbere. O alternativă a acestui procedeu este producerea îngrăşămintelor în formă de granule cu dimensiunea comparabilă cu cea a produsului principal, dar inconvenientul este că numai cantităţi mici de microîngrăşăminte sînt necesare (în comparaţie cu produsul principal). Cel mai bun procedeu este acoperirea cu microîngrăşăminte a granulelor de îngrăşămînt. Aplicarea microîngrăşămintelor în timpul fabricării nu se utilizează prea mult, deoarece acest procedeu este neflexibil: produsul finit trebuie să fie destinat într-un anumit domeniu şi la fiecare schimbare de formulare trebuie întreruptă producţia.

Includerea îngrăşămintelor secundare este mult mai uşoară. Sulful elementar este încorporat în superfosfaţii concentraţi printr-un procedeu de amestecare uscată, deşi acesta este un procedeu care necesită multă atenţie. Un procedeu preferat pentru aplicarea sulfului constă în utilizarea acidului sulfuric în timpul procesului de granulare, dar din cauza influenţei sale asupra fazei lichide şi a granulării, cantitatea de acid care poate fi adăugată este limitată. Magneziul este procurat de obicei din două produse, dolomita şi sulfatul de potasiu şi magneziu, ambele putînd fi adăugate în granulator. Dolomita uneori are inconvenientul de a produce aglomerare, fenomen ce poate fi micşorat dacă produsul este uscat pînă la o umiditate de sub 1%. Sulfatul de potasiu şi magneziu nu prezintă asemenea dificultăţi.

Phosphorus and Potassium nr. 136, mart.-aprilie 1985, p. 26

L.B.

Procedeul BESA-2 pentru fabricarea acidului fosforic

BESA-2 este un procedeu nou, care oferă posibilitatea de obţinere a acidului fosforic concentrat foarte pur, fie pentru îngrăşăminte, fie pentru utilizări industriale. În acest procedeu reacţia cuprinde 2 trepte: 1) roca fosfatică şi acidul sulfuric reacţionează prin mijloace obişnuite pentru a produce superfosfat simplu (un amestec uscat de ghips şi fosfat monocalcic); 2) superfosfatul simplu este descompus într-un solvent neapos, ieftin. Prin procedeul BESA-2 se produce acid fosforic cu o concentraţie de 64% P_2O_5 pentru îngrăşăminte. Concentrarea ulterioară pînă la 72% P_2O_5 (acid superfosforic) este mai simplă şi mult mai economică decît prin alte procedee. În acest procedeu se porneşte de la producerea superfosfatului simplu prin mijloace convenţionale. Din această cauză, calitatea rocii fosfatice nu are atîta importanţă ca în procedeul pe cale umedă. În plus, se poate utiliza acid sulfuric rezidual sau uzat, dacă este necesar. Superfosfatul uscat rezultat este apoi descompus cu acid sulfuric, în prezenţa unui solvent, după care se formează acidul fosforic, care rămîne în solvent. Produsul treptei de descompunere este un nămol de ghips şi solvent, care conţine acidul fosforic. Apoi solventul încărcat cu acid este separat de majoritatea cantităţii de ghips prin decantare şi se obţine un „extract de solvent". Prin evaporarea extractului curat se obţine direct acid fosforic, cu o concentraţie de 64% P_2O_5. Ghipsul este scos din sistemul de recuperare cu solvent ca un nămol apos, care este similar cu cel obţinut în instalaţiile de preparare a acidului fosforic de cale umedă, convenţionale.

Avantajele acestui procedeu sînt următoarele: cantitatea de energie necesară pentru recuperarea solventului şi pentru producerea de acid fosforic, cu o concencentraţie de 64% P_2O_5 este mai mică decît cea necesară pentru producerea de acid cu concentraţia de 54% P_2O_5, prin procedeul de cale umedă, deoarece cantitatea de căldură necesară pentru evaporarea solventului este mult mai mică; acest procedeu nu necesită o rocă fosfatică de calitate superioară, ci se poate utiliza şi rocă fosfatică de calitate inferioară, de aceea, el poate fi folosit în locurile unde procedeul de cale umedă este nepracticabil; procedeul BESA-2 este flexibil şi poate produce fie acid pentru îngrăşăminte, fie acid pentru industrie; producerea acidului superfosforic cu o concentraţie de 72% pentru îngrăşăminte lichide sau pentru export se poate realiza la un preţ scăzut; sărurile de fosfat, cum sînt: fosfat de amoniu, fosfat de sodiu, fosfat de calciu, pot fi obţinute direct prin acest procedeu; filtrarea ghipsului este complet eliminată.

Phosphorus and Potassium nr. 137, mai-iun. 1965, p. 28

L.B.

Recuperarea sulfului prin procedeul Maxisulf

În unele cazuri, cînd poluarea nu poate fi controlată cu ajutorul unei instalaţii Claus cu două sau trei trepte catalitice, se poate utiliza şi procedeul Maxisulf, pus la punct de societatea Davy Mc Kee. Acesta este un procedeu simplu şi necostisitor şi se bazează pe reacţia catalitică descendentă a gazelor reziduale de la instalaţia Claus, la temperatură redusă, iar sulful obţinut este absorbit pe catalizatori, la o temperatură de 135°—160°C. Instalaţia Maxisulf constă în principiu din două reactoare catalitice paralele, un condensator de sulf cu dispozitiv, pentru îndepărtarea ceţii de sulf şi un arzător. Uneori, numai unul din reactoare are rolul de adsorbţie (reactorul de adsorbţie). Celălalt are rolul de desorbţie (reactor de desorbţie), sulful fiind adsorbit din catalizator cu ajutorul unui flux secundar de gaze reziduale de la instalaţia Claus, care au fost preîncălzite în arzător la 300—350°C. După îndepărtarea sulfului, se adaugă gaz de desorbţie la fluxul de gaz rezidual principal, care este prelucrat în reactorul de adsorbţie, conform ecuaţiei:

$$2H_2S + SO_2 \rightleftarrows H_2O + \frac{3}{x}S_x .$$

Majoritatea gazului rezidual care iese din condensatorul de sulf final este alimentat în reactorul de adsorbţie a instalaţiei Maxisulf, unde are loc reacţia Claus la temperatură scăzută; din acest reactor, gazul este apoi trimis direct la o instalaţie de incinerare. Gazele reziduale de la instalaţia Claus rămase sînt preîncălzite în arzător la temperatura necesară pentru desorbţia sulfului şi trec prin reactorul de desorbţie şi condensatorul de sulf, nude sînt din nou răcite la temperatura gazului de alimentare.

Sulful desorbit este apoi condensat şi curge în canalul pentru sulf al instalaţiei Claus. După ce stratul de catalizator a fost reactivat, arzătorul este scos din lucru.

Fluxul de gaz care iese din condensator este unit cu fluxul de gaz principal şi este tratat în reactorul de adsorbţie. Prima instalaţie industrială Maxisulf a fost dată în funcţiune în octombrie 1983 la rafinăria Heide a societăţii Deutsche Texaco. Adăugarea instalaţiei Maxisulf a făcut să crească randamentul de recuperare a sulfului, în general, la peste 99,5%, cînd randamentul de recuperare a sulfului la instalaţia Claus a fost de 97,5%. Pentru a se obţine raportul necesar de hidrogen sulfurat/bioxid de sulf (aproximativ 2:1) în gazul de alimentare al instalaţiei Maxisulf, aerul alimentat în camera de combustie a instalaţiei Claus este controlat cu ajutorul unui analizor de gaze.

Sulphur nr. 178, mai-iun. 1985, p. 29

L.P.

•cooperare-dezvoltare

Societatea Didier Engineering GmbH din R. F. Germania va construi în Olanda, pentru Societatea UKF, o instalaţie de producere a acidului azotic, cu o capacitate de 221 000 t/an. Se va utiliza tehnologia pusă la punct de Stamicarbon, care va permite o reducere substanţială a emisiunilor de NO. Se prevede ca instalaţia să intre în producţie în anul 1987.

Fertilizer International nr. 208, aug. 1985, p. 18

L.B.

O instalaţie pentru producerea fosfatului diamoniacal, cu o capacitate de 264 000 t/an, va fi integrată în complexul de îngrăminte de la Bondar-Khomeini, Iran. Instalaţia va utiliza tehnologia pusă la punct de Stamicarbon şi va fi construită de societatea Didier Engineering din R. F. Germania şi Nargau Consulting Engineers din Iran, fiind prevăzută să intre în funcţiune în anul 1986.

Fertilizer International nr. 208, aug. 1985, p. 18

L.B.

Societatea Norsk Hydro din Norvegia va extinde capacitatea de producere a îngrăşămintelor de la Porsgrunn. Astfel, va dubla capacitatea de producere a îngrăşămintelor NPK perlate, ajungînd la 900 000 t/an, iar instalaţia de producere a azotatului de calciu va ajunge la o capacitate de 100 000 t/an. Se vor exporta aproximativ 90% din cantitatea produsă.

Nitrogen, nr. 156, iul.-aug. 1985, p. 19

L.B.

Societăţile Enfersa şi Uhde vor construi o instalaţie de producere a azotatului de amoniu, la Sagunto. Instalaţia va intra în funcţiune în anul 1987 şi va produce 101 000 t/an N-azotat de amoniu. Materia primă — amoniacul — necesară (o cantitate de 165 000 t/an) va fi importată.

Nitrogen nr. 156, iul-aug. 1985, p. 16

L.B.

O instalaţie de îngrăşăminte de DAP/NPK a fost construită de societatea Technicas Reunidas la Ceyhan. Ea va intra în funcţiune anul acesta şi va produce 330 000 t/an îngrăşăminte complexe. Se va utiliza un procedeu nou pus la punct de ERT şi Espindesa, care prevede o reciclare scăzută a materiei prime.

Nitrogen nr. 156, iul-aug. 1985, p. 16

L.B.

În Tailanda, va începe construirea primelor două faze ale complexului de îngrăşăminte din provincia Rayong. În prima fază se vor construi instalaţiile pentru producerea amoniacului, cu o capacitate de 244 000 t/an N, şi a ureei, cu o capacitate de 152 000 t/an N, care vor costa aproximativ 74 mil. dolari. În faza a doua, se vor construi instalaţiile de producere a acidului sulfuric, cu o capacitate de 719 000 t/an, a acidului fosforic, cu o capacitate de 238 000 t/an P_2O_5 şi a îngrăşămintelor fosfatice, care sînt estimate la o valoare de 64 mil. dolari.

Sulphur nr. 179, iul-aug. 1985, p. 12

L.B.

Societatea Monsanto Enviro-Chem. Systems Inc. va construi la Lee Creek, N.C. o instalaţie pentru producerea acidului sulfuric, cu o capacitate de 988 000 t/an. Instalaţia va intra în funcţiune în anul 1986 şi va utiliza procedeele cele mai recente pentru recuperarea şi conservarea energiei. Aburul la presiune înaltă, în exces, de la producerea acidului sulfuric este recuperat şi trecut printr-un turbogenerator, pentru a produce curent electric. În acest fel, tehnologia pusă la punct de Monsanto va reduce cheltuielile de producţie a îngrăşămintelor fosfatice cu 10%.

Sulphur nr. 179, iul-aug. 1985, p. 12

L.B.

În Italia, la Toscana, societatea Anic Agricoltura va construi o instalaţie pentru producerea acidului fosforic. Aceasta este prevăzută să intre în producţie în anul 1990 şi va produce 260 000 t/an pentru cerinţele interne, urmînd să coste aproximativ 100 mil. dolari.

Phosphorus and Potassium nr. 138, iul-aug, 1985, p. 17

L.B.

Reprezentanţi din Tunisia, Turcia şi Kuweit au semnat un angajament pentru a construi cel de-al patrulea complex de îngrăşăminte din Mersin, Turcia, care va costa 230 mil. dolari. Complexul va produce 1 400 t/zi DAP, 1 500 t/zi azotat de amoniu şi 2×575 t/zi acid azotic şi va intra în funcţiune în anul 1990.

Phosphorus and Potassium nr. 138, iul-aug. 1985, pl 17

L.B.

Societatea Davy McKee Corp. construieşte o instalaţie pentru producerea acidului fosforic la Pocatello, Idaho, S.U.A. Această instalaţie face parte din planul de extindere şi modernizare a complexului de la Pocatello, în valoare de 50 mil. dolari. Ea va intra în producţie la sfîrşitul acestui an, va avea o capacitate de 179 000 t/an şi va utiliza procedeul Prayon cu dihidrat.

Phosphorus and Potasium nr. 138, iul-aug. 1985, p. 17

L.B.

O instalaţie de acid sulfuric a societăţii Industries Chimiques de Gafsa—Tunisia, cu o capacitate de 495 000 t/an, a intrat în funcţiune în acest an la Gafsa. Societatea va produce, de asemenea, 102 000 t/an P_2O_5 TSP şi 150 000 t/an acid fosforic.

Phosphorus and Potassium nr. 138, iul-aug. 1985, p. 18

L.B.

Societatea Jay Shree Chemicals and Fertilizers Ltd. a început construirea unei noi instalaţii de superfosfat simplu şi a unei instalaţii de acid sulfuric la Gurgaon, India. Aceste instalaţii sînt prevăzute să coste 7 mil. Rs şi vor avea o capacitate de 33 000 t/an acid sulfuric şi 66 000 t/an SSP. Ele vor intra în producţie în anul 1986.

Phosphorus and Potassium nr. 138, iul-aug. 1985, p. 18

L.B.

din țările socialiste

U.R.S.S.

Stadiul actual și de perspectivă al industriei sovietice de fosfați din bazinul Karatau

Pe baza datelor puse la dispoziție de Academia de Științe a Ununii Sovietice și de Academia de Științe din Kazahstan, la sfîrșitul anului trecut revista britanică Phostorus & Potassium a prezentat un interesant articol cu privire la realizările și perspectivele industriei sovietice de fosfați din bazinul Karatau, din care se desprind următoarele aspecte mai importante.

După peninsula Kola, bazinul Karatau, amplasat în sud-vestul Asiei Centrale, într-o zonă de pustiu, reprezintă cea mai importantă sursă de fosfați a Uniunii Sovietice. Acest bazin cuprinde 46 de depozite de fosfați cu o rezervă totală de peste 1 541 mil. t.

Primele descoperiri de roci fosfatice în această zonă au avut loc în anul 1936, iar primele exploatări au început în anul 1943. În paralel cu dezvoltarea capacității de extracție, s-au construit instalații de măcinare și flotare a minereurilor fosfatice, instalații pentru obținerea fosforului elementar, pentru obținerea acidului fosforic, pentru obținerea superfosfatului și a îngrășămintelor mixte.

În prezent, în bazinul Karatau sînt în exploatare cinci mine cu o producție totală de circa 11 mil.t/an roci fosfatice. În cadrul bazinului Karatau, în anul 1987 va fi pusă în funcțiune la Koksu o nouă exploatare care va produce inițial 1 mil.t/an roci fosfatice și care va ajunge la o producție anuală de 5 mil.t la începutul deceniului următor. Trebuie menționat faptul că în acest bazin roca fosfatică are mult steril, pentru extracția unei tone fiind necesară o extracție totală de 10 t. Majoritatea exploatărilor sînt la zi, dar pe măsura trecerii timpului, ponderea exploatărilor subterane va crește pînă la 80%.

Întreaga cantitate de roci fosfatice ce se extrage din bazinul Karatau este măcinată și sortată pe loc. În funcție de exploatare, concentrația în P_2O_5 a rocilor fosfatice livrate variază între 17—28% P_2O_5. Rocile fosfatice mai sărace (17—21%) conținînd și silice sînt destinate fabricării fosforului elementar în cuptoare electrice, la Djambul, Chimkent și la Kuibișev, unde fosforul obținut este parțial utilizat la fabricarea acidului fosforic. Pentru fabricarea fosforului elementar, exploatările din bazinul Karatau livrează anual circa 6 mil. t roci fosfatice.

Rocile fosfatice cu un conținut de 22% P_2O_5 și peste 22% sînt livrate combinatelor de la Amalik, Ciardza și Samarkand, unde sînt utilizate la fabricarea acidului fosforic pe cale umedă. Rocile destinate acestor consumatori, dacă au un conținut de sub 22% P_2O_5 sînt supuse unor procese de înnobilare, pentru a obține o rocă cu 28% P_2O_5. Roca naturală cu un conținut de 28% și peste acesta este destinată, la un nivel de 800 000 t/an, fabricării superfosfatului simplu și triplu.

În perspectivă, se prevede extinderea și modernizarea, în continuare, a exploatărilor de roci fosfatice din bazinul Karatau, astfel ca la mijlocul deceniului următor producția acestora să atingă 35—40 mil.t pe an. Creșterea producției se va realiza atît prin extinderea exploatărilor existente, cît și prin deschiderea unor noi mine. Se vor construi noi rețele de căi ferate și noi instalații de măcinare și înnobilare. Pentru valorificarea acestui imens zăcămînt, se vor construi în regiune și noi instalații de valorificare a fosfaților. Astfel, în prezent se află în construcție la Kokand o uzină de îngrășăminte fosfatice cu o capacitate de producție de 850 000 t/an fosfat de amoniu.

Pentru realizarea unor noi tehnologii de exploatare și înnobilare a minereurilor, care să asigure dezvoltarea producției la nivelul propus și cu o eficiență optimă, se desfășoară un amplu program de cercetare, atît în cadrul Institutului de Stat pentru Materii Prime Chimice Minerale de la Moscova, cît și la Institutul de Cercetări Geologice și Miniere din sudul Kazahstanului.

Phosph. & Potass. 133/1984

În conformitate cu comunicatul Direcției Centrale de Statistică a Uniunii Sovietice, în anul 1984 producția industrială s-a dezvoltat dinamic, a crescut amploarea și eficiența ei, iar s-a indicii, calitativi s-au ameliorat.

În raport cu anul 1983, în anul 1984 producția totală industrială a crescut cu 4,2%, investițiile cu 2%, productivitatea muncii în industrie cu 3,8%, iar venitul real pe locuitor cu 3%.

Venitul național utilizat pentru consum și acumulare a atins 496 mrd. ruble (în prețuri reale), crescînd cu 12 mrd. ruble față de anul 1983. Producția industrială a crescut cu 31 mrd. ruble în raport cu anul 1983, atingînd 783 mrd. ruble.

În anul 1984, au fost puse în funcțiune fonduri fixe de valoare de peste 162 mrd. ruble, cu peste 4 mrd. ruble mai mult decît în anul 1983.

În cadrul acțiunii de introducere a progresului tehnico-științific în industrie, s-au creat peste 3 800 de tipuri noi de mașini, echipamente și aparate automatizate, s-au instalat peste 11000 de linii automate de producție și s-au mecanizat și automatizat procesele tehnologice în peste 5 000 de unități productive. În cadrul întregii economii naționale, s-au aplicat peste 24 000 de invenții și aproape 4 mil. de propuneri de raționalizări. Numărul cercetătorilor științifici a atins aproape 1,5 mil.

În anul 1984, s-au asimilat procese tehnologice și echipamente, economisind energie și materii prime, în industria electroenergetică, în industria chimică și de prelucrare a țițeiului, în siderurgie, în industria materialelor de construcții și în alte ramuri.

În comparație cu anul 1983, producția industriei chimice a crescut cu 6%, iar productivitatea muncii cu 8%.

Producția de energie electrică a atins 1 492 mil. kWh, marcînd o creștere de 5% față de anul anterior, cea de țiței (inclusiv gazele condensate) 613 mil. t, iar cea de gaze naturale 587 mrd. m^3, marcînd o creștere de 10% față de anul 1983.

Producția de îngrășăminte chimice calculate în 100% substanțe nutritive a atins 30,8 mil. t, marcînd o creștere de 4% față de 1983, iar cea de pesticide (exprimată în unități convenționale) 576 mii t, reprezentînd o creștere de 4% față de 1983.

Producția de sodă caustică a atins 3 mil. t, marcînd o creștere de 4%, iar cea de acid sulfuric 25,3 mil. t, crescînd cu 2% față de 1983.

Producția de rășini sintetice și de materiale plastice a atins 4,8 mil. t, marcînd o creștere de 9% față de 1983, iar cea de fire și fibre chimice 1,4 mil. t, marcînd o creștere de 4%.

Producția de anvelope auto a atins în 1984, 63,7 mil. unități, crescînd cu 3% față de 1983, iar cea de detergenți sintetici a atins 1,1 mil. t.

Producția de utilaje pentru industria chimică și de piese de schimb a atins 953 mil. ruble, o creștere de 5% față de 1983, iar cea de echipamente pentru industria de petrol 212 mil. ruble marcînd o creștere de 2% față de 1983.

În cursul anului 1984, au fost puse în funcțiune numeroase noi capacități de producție în industria chimică. Printre acestea, se numără noile instalații de amoniac în cadrul combinatului „AZOT" de la Kemerevo, precum și noile capacități de producție a firelor tehnice din policaprolactamă la uzinele de fibre sintetice de la Barnaul.

De asemenea, s-au creat noi capacități de producție în industria de rășini sintetice și de mase plastice, în cea a sodei caustice, a lacurilor și vopselelor, a coloranților sintetici, a fibrelor de sticlă și a articolelor și a semifabricatelor din materiale plastice armate cu fibră de sticlă.

N.M. 5/85

M.L.

documentare

CHIMIE FIZICĂ

Tensiunea superficială şi densitatea topiturii sistemului ternar $PbCl_2-KCl-NaCl$. S-a utilizat metoda presiunii maxime a bulei pentru determinarea tensiunii suprafeţei şi densităţii produselor topite în sistemul $PbCl_2-KCl-NaCl$. Acest studiu a fost efectuat pentru domeniul de temperaturi 450—800°C. În toate cazurile s-a constatat că tensiunea superficială scade cu creşterea temperaturii. La raporturi molare constante KCl/NaCl, s-a observat un minim al tensiunii superficiale situat la aproximativ 40 % mol $PbCl_2$. S-a găsit că valorile tensiunilor superficiale ternare verifică o expresie simplă de aditivitate a tensiunilor superficiale binare ale $PbCl_2-KCl$ şi $PbCl_2-NaCl$. Pe baza acestor observaţii s-au putut stabili contururile de tensiune superficială constantă.

FUJISAWA, T., UTIGARD, T. şi TOGURI, J. M., Can. J. Chem., **63**, nr. 5, mai 1985, p. 1132—1138.

T.S.

Vîscozităţile şi densităţile amestecurilor binare lichide de *m*-crezol cu aniline substituite. Operînd la cinci temperaturi diferite, s-au determinat densităţile şi viscozităţile sistemelor binare *m*-crezol şi anilină, N-metilanilină, N, N-dimetilanilină, N-etilanilină şi N,N-dietilanilină. Din rezultatele experimentale s-au calculat volumele în exces, viscozităţile în exces, energiile libere molare în exces pentru activarea curgerii, volumele molare parţiale în exces şi volumele molare parţiale. Bazîndu-se pe variaţia viscozităţii cu tempratura s-au calculat de asemenea diverşi parametri termodinamici pentru activarea curgerii. Deviaţiile de la idealitatea funcţiilor termodinamice şi de transport se explică pe baza interacţiunilor moleculare între componentele amestecurilor.

PALEPU, R., OLIVER, J. şi MACKINNON, B., Can. J. Chem., **63**, nr. 5 mai 1985, p. 1024—1030.

T.S.

Sistemul $CO(NH_2)_2-Mg\cdot(CH_3COO)_2-H_2O$. Sistemul carbamidă—acetat de magneziu—apă prezintă interes practic, soluţiile din acest sistem avînd utilizări ca inhibitori de coroziune. A fost construită diagrama politermei de solubilitate a sistemului cercetat. S-a stabilit că la temperatura de 50°C, în sistem se formează un complex carbamidic, cu formula $2CO(NH_4)_2\cdot Mg(CH_3COO)_2$. La temperaturi mai ridicate, limitele de formare a complexului arătat se extind, fapt datorat creşterii capacităţii de complexare a carbamidei la temperaturi mai ridicate.

ORLOVA, T.V.,ARTEMOVA, O. E., LEPEŞKOV, I. N. şi SCERBANSKI, M. A., J. Neorg. Him., **30**, nr. 6, iun. 1985, p. 1558—1560.

G.G.

Evaluarea reologică a proprietăţilor suspensiilor concentrate, lichide de protecţie a plantelor. Autorii au măsurat curbele de curgere a unor suspensii concentrate de produse de protecţie a plantelor, cu ajutorul unui viscozimetru de rotaţie. În vederea analizei curbelor de curgere, autorii au construit modelul reologic al suspensiilor. Pe baza funcţionării modelului ei, au interpretat parametrii caracteristici ai curbelor de curgere: diferitele limite de curgere, viscozitatea plastică, precum şi viscozitatea aparentă la gradiente de viteză mari şi mici. Curbele de curgere au fost evaluate şi în baza teoriei Ree-Eyring. Parametrii astfel obţinuţi au fost: timpul de relaxare, datele la două viscozităţi, care corespund valorilor $D \to O$, respectiv $D \to \infty$, (D este viteza de forfecare), precum şi gradul de floculare. Conform celor două tipuri de evaluări, ordinea suspensiilor pe baza proprietăţilor lor reologice este aceeaşi. Evaluarea pe baza modelului este mai avantajoasă datorită posibilităţii de stabilire a limitelor de curgere definite în moduri diferite, iar cea în baza teoriei Ree-Eyring din cauza posibilităţii unei descrieri matematice mai exacte a curbei de curgere.

ROHRSETZER, S., BOHUS, P. şi SCHÜSZLER, E., Magy. Kém. Lapja **40**, nr. 4, apr. 1985, p. 145—150.

A.W.

Fotodegradarea poliolefinelor. Sînt trecute în revistă studii recente asupra fotodegradării poliolefinelor. Fotoiniţierea polimerilor a fost clasificată în procese primare şi secundare. Procesele primare sînt cele în care iniţierea este datorată grupelor fotoactive prezente în polimer sau interacţiunii directe a oxigenului cu substratul polimeric. Procesele secundare sînt iniţiate de produsele de oxidare incorporate în polimer în timpul proceselor de fabricaţie, la temperaturi înalte, sau de impurităţile prezente. Procesele de fotoiniţiere sînt foarte importante în cazul poliolefinelor. Este bine stabilit rolul avut de impurităţile metalice. Fotostabilitatea proastă a polimerilor este pusă pe seama grupelor carbonil şi hidroperoxid incorporate în catenele poliolefinice prin oxidările termice suferite în timpul proceselor de topire. Cu toate că aceste mecanisme sînt în general acceptate, fotooxidarea poliolefinelor rămîne unul dintre procesele cele mai studiate din chimia polimerilor.

NAQVI, M. K., şi SHARMA, Y. N., J. Scient. Ind. Res., **43**, nr. 10, oct. 1984, p. 535—541.

T.S.

Descompunerea trihidratului de hexacianoferat (II) de potasiu cristalin de către ioni de argon energetici incidenţi. Autorii au arătat în studiul lor că ionii Ar+ cu un anumit domeniu de energie (0,4—2 MeV) pot induce o reacţie chimică în $K_4[Fe(CN)_6]\cdot 3H_2O$ dînd naştere la nori de ioni Fe^{3+} care au fost evidenţiaţi prin observaţii REP. Aceeaşi reacţie poate fi indusă şi de iradiere cu raze γ, la doze mai mari de 10^9 rad (1 rad = 10^{-2} J kg^{-1}), urmată de încălzire peste 150°C. Iradierile cu raze γ în condiţii mai blînde de energie şi temperatură, iradierile cu protoni şi chiar iradierile cu ioni Ar+ de energie joasă (sub 40 keV) nu induc reacţia şi nici nu produc activare termică. Se consideră că reacţia este cauzată de excitări electronice ale fierului (II) din complex, care sînt însoţite de un simultan transfer de moment. de la ionul Ar+ incident. Aceasta ar cauza producerea de nori de ioni Fe^{3+}, a căror structură are un aspect de simetrie axială în raport cu direcţia unui fascicul incident.

OHNO, S. şi FURUKAWA, K., Bull. Chem. Soc. Jpn., **58**, nr. 4, apr. 1985, p. 1100—1104.

E.B.

Influenţa cîmpului magnetic asupra electrolizei la oxidarea hexacianoferatului (II) şi reducerea hexacianoferatului (III). Cu ajutorul potenţiometriei a fost studiată influenţa unui cîmp magnetic asupra curenţilor electrolitici în soluţii de hexacianoferat ((II) şi hexacianoferat (III). Cîmpul magnetic influenţează în mod remarcabil reducerea electrolitică a Fe^{3+} şi oxidarea electrolitică a Fe^{2+} în regiunea de înaltă densitate de curent, ($> 10^{-4}$ A/cm^2) cînd reacţia este controlată de difuziune. Autorii au observat influenţa cîmpului electric chiar în regiunea de joasă densitate ($10^{-5}-10^{-6}$ A/cm^2) unde procesul se consideră controlat de reacţie. Rezultatele au fost interpretate în termenii influenţei magnetohidrodinamicii, incluzînd o modificare în densitatea soluţiei în timpul electrolizei.

WATANABE, T., TANIMOTO, Y., SAKATA, T., NAKAGAKI, R., HIRAMATSU, M. şi NAGAKURA, S., Bull. Chem. Soc. Jpn., **58**, nr. 4, apr. 1985, p. 1251—1254.

E.B.

Mecanismul nucleaţiei şi procese de transport electrochimic în formarea de oxid în timpul oxidării anodice a aluminiului. S-au studiat nucleaţia şi creşterea oxidului de aluminiu în timpul oxidării anodice în mai mulţi electroliţi de anodizare, cu ajutorul expunerii de filme cinematografice la microscop. În cursul perioadei iniţiale se formează clustere de aluminiu-oxigen sau de oxid de aluminiu în punctele de energie ridicată ale filmului de sorbţie. Apoi se formează nuclee primare de oxid în punctele discrete ale suprafeţei şi creşterea porneşte de la aceste nuclee, al căror număr, mărime şi distribuţie depind de concentraţia electrolitului şi de tensiunea celulei. Zone de oxidare secundară cresc împreună, pentru a forma un film de oxid, după care oxidarea continuă în regiunile de tranziţie, creşterea de oxid fiind însoţită de reacţii de conversie chimică. Se discută efec-

tele acestor procese asupra structurii filmelor oxidice şi a proceselor de transport în faza de suprafaţă şi în interiorul filmului.

CSOKÁN, P., Acta Chim. Hung., **118**, nr. 3, mart. 1985, p. 201—214.

A.W.

Cercetarea proceselor catodice în procesul de extragere a galiului din soluţii alcaline. În ultimii ani, în U.R.S.S. se aplică un nou procedeu de obţinere electrochimică a galiului din soluţiile de aluminat de sodiu din industria aluminei, bazat pe codepunerea unui aliaj de Ga—Zn. În vederea aprofundării bazelor teoretice ale procedeului, s-a cercetat mecanismul procesului de depunere electrochimică a galiului din soluţii alcaline, pe catod solid de zinc. S-a lucrat cu soluţii cu un conţinut de 250 g/l Na_2O; 0,33 g/l Ga; 1,40 g/l Zn. Au fost trasate curbele de polarizare în regim potenţiodinamic şi potenţiostatic. S-au determinat potenţialele de reducere a galiului, supratensiunea hidrogenului, timpul de polarizare, condiţiile optime ale procesului de electroliză.

HAIAK, V. G., DIEV, V. N., IAŢENKO, S. P. ş.a., Tvet. Met., nr. 6, iun. 1985, p. 56—58.

G.G.

Oxidarea ionului cinamat cu permanganat. S-a comparat viteza de oxidare a ionului cinamat cu permanganat în condiţiile în care se obţin două produse diferite (MnO_4^{2-} şi MnO_2). Deoarece vitezele celor două reacţii răspund în mod similar la efectul substituenţilor, la introducerea deuteriului la dubla legătură şi la schimbarea de temperatură, se poate trage concluzia că diferitele produse provin din reacţiile care au loc după starea de tranziţie. S-au propus seriile de reacţii care sînt în acord cu aceste concluzii şi cu stoichiometria observată.

LEE, D. G., şi NAGARAJAN, K., Can. J. Chem., 63, nr. 5, mai 1985, p. 1018—1023.

T.S.

Cinetica de oligomerizare a 1,3-butadienei la 295 şi 308 K prin cromatografie de gaze. Reacţia de oligomerizare a 1,3-butadienei în solvenţi hidrocarbonaţi iniţiată de alchil-litiu este un proces care conduce la formarea de polimeri vii („living-polimers"). Autorii au studiat cinetica reacţiei de oligomerizare a 1,3-butadienei în *n*-hexan folosind *n*-butil-litiu ca iniţiator, într-un reactor discontinuu din sticlă. Au fost determinate, la diferite intervale de timp, compoziţiile fazei lichide şi ale fazei gazoase, cu ajutorul analizei cu cromatografie de gaze. Curbele cinetice obţinute la 295 şi 308 K au permis evaluarea ordinului de reacţie (cinetică globală de ordinul doi), constantei cineticii ($6{,}76 \cdot 10^{-3}$ h^{-1}, la 295 K, respectiv $9{,}13 \cdot 10^{-3}$ h^{-1}, la 309 K) şi energiei de activare globale (4,55 kcal/mol). Făcînd uz de modelul lui Edgar şi colab, a fost evaluată mărimea cineticii relative la etapa de iniţiere.

BOSIO, P., PANETTI, M. şi SARACCO, G. B., Chim. Ind. (Milano), 67, nr. 5, mai 1985, p. 250—252.

E.B.

Prepararea, caracterizarea şi comportarea catalitică a catalizatorilor pe bază de molibdat de bismut. Oxidarea catalitică şi amoxidarea olefinelor sînt procese de mare importanţă în industrie. Alegerea molibdatului de bismut drept catalizator a declanşat o nouă eră în activitatea de cercetare şi dezvoltare a aplicaţiilor comerciale ale oxidării olefinelor. Aceşti catalizatori sînt sisteme multicomponente, încorporînd, pe lîngă Bi şi Mo, un mare număr de alte elemente. Dintre numeroşii compuşi descrişi în sistemul $Bi_2O_3—MoO_3$, cei mai importanţi sînt: $Bi_2O_3.3MoO_3$ (forma α), $Bi_2O_3.2MoO_3$ (forma β) şi $Bi_2O_3.MoO_3$ (forma γ). Lucrarea examinează şi discută metodele de preparare, caracterizare şi comportare catalitică a catalizatorilor pe bază de molibdat de bismut.

SANT, B. R., RAO, S. B., J.ş.a., J. Scient. Ind. Res., 43, nr. 10, oct. 1, 1984, p. 542—569.

T.S.

CHIMIE ANALITICĂ

Un nou reactiv selectiv pentru determinarea fotometrică a mercurului-*p*-fenolazo-3-aminorodanura. A fost pusă la punct o nouă metodă spectrofotometrică pentru determinarea microcantităţilor de mercur (10^{-4} %) în ape reziduale, bazată pe reacţia ionilor de Hg(II) cu *p*-fenolazo-3-aminorodanura. Reacţia se realizează în soluţii de 12 M H_3PO_4 şi 9M H_2SO_4, fotometrarea se face la $\lambda = 400—600$ nm. Determinarea nu este deranjată de prezenţa unui mare număr de ioni metalici, care însoţesc de obicei Hg în apele reziduale sau în minereuri.

SAVVIN, S. B. şi ROEVA, N. N., J. Analit. Him., 40, nr. 5, mai 1985, p. 820—822.

G.G.

Determinarea cuprului pe baza luminescenţei sale proprii. S-au cercetat proprietăţile spectrale şi de luminescenţă ale complecşilor cuprului şi piridina sau cu metilderivaţii acesteia şi ioni de halogen în soluţii apoase şi în extracte în solvenţi (alcooli, eteri complecşi, tributilfosfat). S-au determinat condiţiile optime pentru dozarea cuprului prin metoda bazată pe luminescenţă şi prin metoda bazată pe extracţie cu solvenţi şi luminescenţă, la 77K. Ambele metode se caracterizează prin selectivitate şi sensibilitate ridicată (0,005 μg Cu/ml).

GOLOVINA, A. P. şi IVANOVA, I. M., J. Analit. Him., 40, nr. 6, iun. 1985, p. 1010—1015.

G.G.

Determinarea spectrofotometrică a vanadiului cu acid carminic şi clorura de cetiltrimetilamoniu. S-a pus la punct o nouă metodă spectrofotometrică de determinare a vanadiului în produse metalurgice, avînd un conţinut de 0,05—5% vanadiu. Metoda se bazează pe complexarea vanadiului(IV) cu un colorant antrachinonic — acidul carminic (AC) — şi cu o substanţă superficial activă — clorură de cetiltrimetilamoniu (CTA). Formarea complexului are loc în condiţii optime la un raport molar V(IV):AC:CTA = = 1:2:2, la *p*H = 2,5—4,5. Complexul, de culoare roşie-violet, prezintă maximum de absorbţie la $\lambda = 570$ nm.

BABENKO, N. L., BLOH, M. S. şi GUSEVA, T. D., J. Analit. Him., 40, nr. 6, iun. 1985, p. 1028—1032.

G.G.

Despre unele probleme ale cromatografiei; aspecte istorice, stadiul şi perspective. În articol se discută unele aspecte relevante din punct de vedere istoric ale cromatografiei, cît şi elemente ale dezvoltării ei prezente şi viitoare. Se prezintă în special importanţa proceselor frontale la dezvoltarea cromatografiei planare, iar începuturile cromatografiei sînt privite din punctul de vedere al unei concepţii complexe a noţiunii de cromatografie. Ca merit deosebit al lui M.S. Tswett s-a considerat crearea cromatografiei de eluţie, a cărei posibilitate de extindere avantajoasă la cromatografia planară nu a fost recunoscută timp de aproximativ 40 de ani. În general, perioadele de latenţă după primele idei sau descoperiri nu constituie excepţii în istoria ştiinţei. Din acest unghi trebuie evaluată şi perioada care a urmat imediat după Tswett. Articolul are 103 referinţe bibliografice.

EPPERT, G., Z. Chem., 25, nr. 6, iun. 1985, p. 214—219.

A.W.

Determinarea prin absorbţie şi fotometrare a nichelului şi cobaltului în aliajele pe bază de fier şi a nichelului în cupru. S-a cercetat absorbţia nichelului şi cobaltului în prezenţa unor cantităţi de $n \cdot 10^4$ ori mai mari de fier şi a nichelului în prezenţa unor cantităţi de $n \cdot 10^4$ ori mai mari de cupru. Absorbţia s-a efectuat pe silicagel, modificat prin tratare cu acid iminoacetic, din soluţii în care fierul s-a complexat cu citrat de amoniu (pentru determinarea Ni şi Co), iar cuprul, cu tiosulfat de sodiu (pentru determinarea Ni). După eluare, determinarea metalelor analizate s-a făcut prin fotometrare, în condiţii uzuale. Metoda propusă este suficient de precisă şi mai rapidă comparativ cu metodele clasice.

RUDOMETKINA, T. F., PERGUNOVA, N. V. şi IVANOV, V. M., J. Analit. Him., 40, nr. 6, iun. 1985, p. 1039—1043.

G.G.

Determinarea spectrofotometrică cu absorbţie atomică a cuprului (I) după extracţia complexului său ternar cu 3-(4-fenil-2-piridil)-5,6-difenil-1,2,4-triazină şi

tetrafenilborat în naftalină topită. În studiul lor, autorii recomandă 3-(4-fenil-2-piridil)-5,6-difenil-1,2,4-triazina (PPDT) ca reactiv pentru extragerea cuprului (I) cu naftalină. PPDT formează cu cupru (I) un complex brun deschis care este parțial solubil în apă. În prezența anionului tetrafenilborat (TPB) cationul complex Cu(I)-PPDT formează un complex ion-asociat stabil termic și insolubil în apă, care nu poate fi extras în nici un solvent organic, dar poate fi extras ușor în naftalină topită. Autorii au stabilit pe această comportare a PPDT o metodă spectrofotometrică cu absorbție atomică pentru determinarea urmelor de cupru (I). Domeniul optim pentru extracția complexului ion-asociat a fost 1,6—8,2. Naftalina topită care conține complexul a fost lăsată să se răcească, cristalele fine rezultate au fost filtrate, spălate cu apă, uscate și apoi dizolvate în N,N-dimetilformamidă. Absorbanța soluției a fost măsurată la 324,7 nm. Legea lui Beer este respectată în domeniul concentrațiilor soluției 2,5—80 μg Cu/10 cm^3 soluție. O probă de soluție conținînd 35 μg Cu a indicat o absorbanță medie de 0,205, cu deviere standard de 0,0017 și deviere standard relativă de 0,83%. Sînt indicate limitele de toleranță pentru prezența de diverși ioni străini. Metoda a fost aplicată la determinarea cuprului în anumite materiale de referință standard și probe biologice.

NAGAHIRO, T., UESUGI, K., SATAKE, M. și PURI, B. K., Bull. Chem. Soc. Jpn., **58**, nr. 4, apr. 1985, p. 1115—1118.

E.B.

CHIMIE ANORGANICĂ

Studiu polarografic al complecșilor cu ligand mixt (*n*-butil-tioglicolat-oxalat) ai cadmiului(II), plumbului(II) și taliului(I). S-a investigat natura exactă a complexării cadmiului, plumbului și taliului cu un ligand mixt (*n*-butiltioglicolat și oxalat) prin metoda polarografică. S-a utilizat Triton X-100 (0,001%) drept suprimator al maximului de undă și soluție de azotat de potasiu (μ = 1,0 M) drept electrolit de suport. S-a constatat că se formează numai o singură entitate de ligand mixt MA_iX_j, unde *i* este trei patru Cd(II) și Pb(II) și unu pentru Tl(I), iar *j* este unu pentru toți complecșii. A și X sînt liganzii de *n*-butiltioglicolat, respectiv de oxalat. S-au evaluat compoziția și constantele de stabilitate a complecșilor cu ligand mixt formați.

GUPTA, K. și SHARMA, K. K., Acta Chim. Hung., **119**, nr. 1, mai 1985, p. 65—69.

A.W.

Reacția oxizilor de fier cu clorul. Reacțiile dintre oxizii de fier și clor, care stau la baza unui mare număr de tehnologii de clorurare a minereurilor, nu au fost pînă în prezent complet cercetate din punct de vedere termodinamic. Sînt prezentate rezultatele calculelor termodinamice privind compoziția de echilibru al fazei gazoase și celei condensate din sistemul Fe—O—Cl, la diferite raporturi ale componentelor, în intervalul temperaturilor cuprinse între 700 și 1400 K și a presiunilor fazei gazoase între 0,001 și 1 atm. Prin metoda termogravimetrică s-a cercetat cinetica de reacție a clorului cu Fe_2O_3, Fe_3O_4 și FeO.

EVDOKIMOV, V. I., BABIEVSKAIA, I. Z., DROBOT, N. F. ș.a., J. Neorg. Him., **30**, nr. 6, iun. 1985, p. 1507—1512.

G.G.

Reacția pentafluorurii de brom în stare gazoasă cu grafitul. S-au cercetat produsele de reacție din sistemul BrF_3-grafit, folosind drept materii prime inițiale o suspensie de grafit în HF și BrF_5 lichidă. În curent de gaz inert, la temperaturi de 90—100°C, are loc reacția dintre componentele sistemului. A fost identificat un nou compus, cu formula $C_{26}BrF_{12,1}$, și s-au determinat caracteristicile fizico-chimice ale acestuia.

SUHOVERHOV, V. F., NIKONOROV, I. I. și JUJGOV, E. L., J. Neorg. Him., **30**, nr. 6, iun. 1985, p. 1391—1394.

G.G.

Extracția bromului din soluții apoase cu brombenzen și α-bromnaftalină. Se prezintă rezultatele obținute privind extracția bromului din soluții sintetice și din saramuri naturale, cu un conținut de 0,002—0,005 mol Br/l. Drept agenți de extracție s-au folosit brombenzenul și α-bromnaftalina. S-a stabilit că valoarea coeficientului de repartiție a bromului în sistemele soluție apoasă-solvent organic crește proporțional cu creșterea concentrației bromului în faza apoasă și este practic independentă de concentrația ionilor de hidrogen în faza apoasă și de raportul volumetric dintre cele două faze lichide.

TRIFONOV, V. F., KRASNOV, A. P. și LEBEDEV, O. V., J. Pricl. Him., **58**, nr. 6, iun. 1985, p. 1237—1240.

G.G.

Studii calorimetrice și spectrofotometrice cu privire la formarea complecșilor de clorură de cupru (II) în N,N-dimetilformamidă. A fost urmărită elucidarea interacțiunilor între ionii de cupru(II) și clorură, precum și între ioni și moleculele de solvent, în N, N-dimetilformamidă, din punct de vedere entalpic și entropic. Reacțiile de formare de complex ale cuprului(II) cu ioni clorură în DMF conținînd diferite medii inerte ionic au fost investigate prin calorimetrie și constante de formare. Au fost determinate entalpiile și entropiile de formare a complecșilor. De asemenea au fost efectuate măsurători spectrofotometrice pentru a se determina constantele de formare și spectrele electronice ale complecșilor individuali de clorură de cupru(II).

ISHIGURO, S., JELIAZKOVA, B. G. și OHTAKI, H., Bull. Chem. Soc. Jpn., **58**, nr. 4, apr. 1985, p. 1143—1148.

E.B.

SUBSTANȚE PURE. SEMICONDUCTORI

Cercetarea suprafeței peliculelor de aur depuse pe arsenura de galiu în decursul procesului de tratament termic. Sistemul Au/GaAs, format din pelicule fine de aur (de circa 0,5 microni) depuse pe arsenura de galiu, se utilizează pentru fabricarea de diode cu caracteristici speciale, precum și pentru contacte cu o rezistență electrică strict determinată. S-a stabilit că, în urma tratamentului termic în vid, structura peliculelor de aur se modifică, în special datorită reacțiilor chimice dintre Au, As și Ga. Compoziția finală a peliculei de aur este condiționată de conținutul inițial de As și Ga în depunere, deoarece aceste elemente se dizolvă în pelicula de aur în decursul depunerii acesteia pe suportul de GaAs.

BRIANȚEVA, T. A., DVOREANKINA, G. G., ORMONT, A. B. și PETROV, A. G., Izv. Akad. Nauk, S.S.S.R., Neorg. Materiali, **21**, nr. 6, iun. 1985, p. 900—904.

G.G,

Structura și proprietățile electrice ale peliculelor condensate din aliaje de bismut. Peliculele din bismut se utilizează pentru fabricarea de transformatoare termoelectrice, rezistori, bolometre ș.a. În vederea îmbunătățirii caracteristicilor peliculelor de bismut, s-a cercetat alierea bismutului cu antimoniu, plumb și telur, inclusiv la concentrații care depășesc limita de solubilitate a elementelor respective în bismut. S-a stabilit că peliculele din aliaje de bismut ce conțin atomi de Sb, Pb și Te în exces constituie soluții solide suprasaturate, care își mențin activitatea electrică într-un larg domeniu de temperaturi, păstrîndu-și proprietățile de donor sau acceptor.

VIGDOROVICI, V. N., UHLINOV, G. A., ȘVART, B. A. și ANDRONOVA E. N., Izv. Akad. Nauk S.S.S.R., Neorg. Materiali, **21**, nr. 6, iun, 1985 p. 905—909.

G.G,

CHIMIE ORGANICĂ

Sinteza unor alcooli omoalilici din fosfați de alil și aldehide cu un reactant organic de aluminiu conținînd o legătură Al—Sn. Din Bu_3SnLi și Et_2AlCl a fost preparat un reactant considerat a avea o legătură simplă Al—Sn. El s-a dovedit a fi folositor pentru reacții de sinteze. Tratarea de alildifenilfosfat cu acest reactant, în prezență de $Pd(PPh_3)_4$ drept catalizator, dă alilstanan, iar din (E)-2-butenildifenilfosfat se obține (E)-2-buteniltributilstanan. În mod similar, din difenil-1-metil-2-propenilfosfat rezultă (E)-2-buteniltributilstanan, contaminat cu o cantitate mică de izomer *Z*. Randamentele au fost, respectiv, 57, 58 și 55%; ele nu au putut fi ridicate peste 70% datorită dificultății de

a izola stananii alilici în stare pură. Prezența unei cantități echimoleculare de aldehidă în sistemul de reacție conduce la formarea directă de alcooli omoalilici, cu randamente bune. Astfel prin tratarea unui amestec de alildifenilfosfat și benzaldehidă cu n-$Bu_3Sn-AlEt_2$, în prezență de $Pd(PPh_3)_4$, rezultă 1-fenil-3-buten-1-ol, cu randament de 82%. Din determinarea stereochimiei alilstananilor (prin examinarea spectrelor ^{119}Sn RMN) rezultă că reacția are loc predominant cu inversiune netă a stereochimiei fosfaților.

MATSUBARA, S., WATAMATSU, K., MORIZAWA, Y., TSUBONIWA, N., OSHIMA, K. și NOZAKI, H., Bull. Chem. Soc. Jpn., 58, nr. 4, apr. 1985, p. 1196—1199.

E.B.

O metodă îmbunătățită pentru sinteza acidului L-omoglutamic pe calea epsilon-N-deaminării unui derivat de L-lisină. Este prezentată o metodă îmbunătățită pentru sinteza acidului L-omoglutamic (acidul L-2-aminoadipic; L-Aad) din esterul etilic al N°-acetil-L-lisinei, printr-o procedură de deaminare. Procedura constă în clorurarea grupei ε-amino din derivatul lisinei cu hipoclorit de *terț*-butil (t—BuOCl) dehidroclorurarea N,N-dicloramino-derivatului cu piridină și hidroliza nitrilului. Randamentul global a fost 60% față de derivatul lisinei. Metoda propusă pentru sinteza L-Aad s-a dovedit o procedură superioară în comparație cu alte proceduri indicate în literatură, în ceea ce privește randamentul și ușurința de lucru.

KONDO, M., MIYAZAKI, K., KODAMA, H. și HORIMOTO, H., Bull. Chem. Soc. Jpn., 58, nr. 4, apr. 1985, p. 1171—1173.

E.B.

Influența acidului acetic asupra stabilității dicetenei. Datorită structurii sale de lactonă nesaturată, dicetena este un compus foarte reactiv; în stare pură, ea este relativ stabilă numai la temperaturi joase, în jur de 0°C. În timpul distilării la presiune atmosferică a unei probe de dicetenă impurificată cu un acid carboxilic s-a putut constata o reactivitate certă cu formare de polimeri. Această comportare are importanță la obținerea dicetenei ținînd seamă că acidul acetic este în mod obișnuit prezent la fabricarea produsului. Din acest motiv a fost examinată influența acidului acetic asupra stabilității dicetenei în diferite condiții pentru a se putea evalua consecințele în diferite stadii ale procesului (sinteză, purificare și stocare). Studiile au fost efectuate cu ajutorul unui calorimetru adiabatic ARC(TM) („Accelerating Rate Calorimeter") și pe cale chimică. Experimentările efectuate cu diverse conținuturi inițiale de acid acetic au dus la următoarele concluzii: 1. acidul acetic reacționează cu dicetena după două posibile mecanisme de reacție, unul ducînd la formare de produse ușoare (anhidridă carbonică, acetonă, anhidridă acetică), iar celălalt la formarea de produse grele, polimerice, variat acetilate; 2. la conținuturi mici de acid acetic domină al doilea mecanism de reacție, caracterizat de o energie de activare de 104 kJ/mol, pe cînd la conținuturi mai mari de acid acetic predomină primul mecanism de reacție, cu o energie de activare de 72 kJ/mol; 3. acidul acetic are o marcantă influență negativă asupra stabilității produsului, fapt de care trebuie să se țină seamă în toate fazele procesului de obținere și mînuire a dicetenei.

BIANCHI, D., RIVOLTA, L. și TARTARI, V., Chim. Ind. (Milano), 67, nr. 5, mai 1985, p. 245—249.

E.B.

Spectrele de masă ale steroizilor conținînd azot. 3. Săruri bicuaternare ale piperazinoandrostanelor. Posibilitatea de aplicare a tehnicii de impact electronic pentru a demonstra probleme structurale ale sărurilor biscuaternare de amoniu este demonstrată prin descrierea caracteristicilor mas-spectrometrice ale dibromurii de 2-β, 16 β-bis (4',4'-dimetil-1'-piperazino)-3 α, 17 β-diacetoxi-5 α-androstan (Arduan (R), Ia) și ale izomerilor și derivaților ei (în total opt săruri bis-cuaternare). Comportarea la spectrometria de masă a acestor compuși a fost găsită a fi foarte similară celei a sărurilor monocuaternare de amoniu. Evaporarea probei a fost întotdeauna precedată de dezalchilarea cantitativă „in situ" și spectrul de masă dă informații asupra structurilor produselor evaporate; spectrele de masă ale bazelor rezultînd din descompunere sînt caracteristice pentru izomeria de poziție; au fost observate diferențe semnificative chiar între stereoizomeri. Această tehnică — completată cu determinarea cantităților relative ale produselor de descompunere — pare a fi indicată pentru stabilirea numărului și pozițiilor centrelor cuaternare și a naturii grupelor cuaternare în compușii de acest tip.

MAK, M., TAMÁS, J. și TUBA, Z., Acta Chim. Hung., 119, nr. 1, mai 1985, p. 39—47.

A.W.

Reacții selective în chimia hidraților de carbon. Utilizarea metodelor noi preparative și de tehnică a separărilor a deschis noi posibilități în domeniul cunoașterii structurii derivaților mai complicați de hidrați de carbon și al sintezei lor. În articol se prezintă cîteva procedee preparative elaborate sau perfecționate de autor, cu ajutorul cărora el a realizat sinteze noi, selective și cu randamente bune. Dintre acestea, în articol sînt tratate mai amănunțit izopropilarea efectuată cu dimetilacetalul de acetonă, problemele stereochimice ale deschiderii selective a inelului de acetal, reacțiile de alchilare cu transfer de fază și de dezacetilare parțială, precum și valorificarea imidaților în sinteza oligozaharidelor.

NANÁSI, P., Nagy. Kem. Lapja, 40, nr. 4, apr. 1985, p. 184—188.

A.W.

Sinteza și stereochimia unor 1,3-heterocicluri cu schelet condensat, cu acțiune potențial terapeutică. Autorul relatează despre lucrările sale efectuate în domeniul heterociclurilor cu schelet condensat, cu doi heteroatomi, saturate și parțial saturate. Sinteza 1,3-oxazinelor și 1,3-oxazin-4-onelor biciclice, stereoizomere, a fost realizată de autor pornind de la 1,3-aminoalcooli aliciclici sau de la 2-hidroxi-1-carboxamide, cu aldehide aromatice. În toate cazurile, noul centru de chiralitate C-2 s-a format stereospecific și conformația dominantă a produsului determină configurația C-2. Se prezintă de asemenea și sinteza în patru trepte, simplă, a 8-aza-12-oxasteroizilor, în cursul căreia se formează în mod stereospecific, în urma a două reacții stereocontrolate, izomerul cu structură *all-trans*. Autorul prezintă și principalele rezultate obținute la studiul farmacologic al compușilor sintetizați.

FÜLÖP, F., Magy. Kém. Lapja, 40, nr. 5, mai 1985, p. 226—230.

A.W.

Proprietățile fizico-chimice și stabilitatea Cilostazolului (6-[4-(1-ciclohexil-1H-tetrazol-5-il)butoxil)-3,4-dihidro-2(1H)-chinolinonă, OPC 13013.] Cilostazolul este un puternic medicament antitrombotic, vasodilatator, cu formula moleculară $C_{20}H_{27}N_5O_2$ și masă moleculară 369,47. Au fost analizate spectrele în IR, UV, RMN, spectrul de masă și cel de difracție cu raze X. Absorbția în ultraviolet prezintă un maxim la lungimea de undă de 257 nm și un minim la cea de 225 um. Interpretările spectrale au fost reprezentate tabelar și grafic. Compusul analizat prin analize termice prezintă un singur pic și un punct de topire de 161,7°C și nici o pierdere însemnată în greutate într-o probă de 10 mg, de la temperatura camerei pînă la 200°C la o viteză de încălzire de 5°C/min. Solubilitatea Cilostazolului a fost testată în diferiți solvenți organici, în suspensii agitate la 25°C timp de patru ore și trecute prin filtru-membrană. De asemenea a fost determinată variația solubilității în funcție de pH, prin cromatografie lichidă de înaltă performanță. S-a constatat că solubilitatea Cilostazolului este de 20,8% în cloroform și de 0,000334% în apă și coeficientul de repartiție în cloroform/apă este de 700, iar în octanol, solubilitatea este de 0,0688% și cu coeficient octanol/apă de 200. Stabilitatea Cilostazolului a fost determinată în soluție acidă, bazică și sub formă solidă, prin cromatografie în fază lichidă de mare performanță, cromatografie pe strat subțire, analiza deteriorării prin încălzire, stocare și la acțiunea luminii. S-a constatat că, după încălzire timp de zece ore, produsul este stabil atît în soluția acidă cît și în soluția bază. El rămîne stabil după stocare și nu prezintă nici o modificare prin încălzire sau sub influența luminii.

SHIMIZU, T., OSUMI, K. și NAKAGAWA K., Arzneim. Forsch./Drug Res., 25, nr. 7a, iul. 1985, p 1107—1123.

M.M.

Amidoxime şi pentamidina: Sinteză şi activitatea tripanocidală şi leishmanicidală. Amidoximele au fost preparate ca metaboliţi potenţiali ai pentamidinei, ca parte integrantă a studiilor privind biotransformarea N-oxidativă a amidinelor. Sinteza porneşte de la un dinitril şi un exces larg de hidroxilamină. Cînd se utilizează cantităţi mai mici de hidroxilamină, la diferite solubilităţi ale diamidoximei, nitrilului şi a unui compus asimetric obţinut în etanol acesta din urmă este accesibil şi grupa nitril a fost trecută în funcţia amidină prin reacţia Pinner. Pentru obţinerea de 4,4'-pentametilendioxidibenzamideoximei, 4,4'-pentametilendioxidibenzonitrilul a fost adăugat la soluţia de hidroxilamina în etanol (preparată prin neutralizarea clorhidratului de hidroxilamină cu etoxid de sodiu şi separarea precipitatului de clorură de sodiu format). Amestecul a fost încălzit la reflux, timp de cinci ore, lăsat în repaos, după care precipitatul format a fost izolat obţinîndu-se o pulbere incoloră, cu randament de 94%. A fost determinată influenţa N-hidroxilării asupra proprietăţilor farmacologice ale pentamidinei şi a fost demonstrată activitatea tripanocidală a diamidoximelor obţinute.

CLEMENT, B. şi RAETHER, W., Pharm. Ind., 35, nr. 7, iul. 1985, p. 1009—1014.

M.M.

INDUSTRIE ANORGANICĂ

Procesul de formare a cloratului de sodiu în celulele cu diafragmă. În decursul ultimilor ani, ca urmare a extinderii utilizării industriale în celule cu diafragmă a anozilor neconsumabili pe bază de titan—oxid de ruteniu şi a creşterii densităţii de curent folosite în instalaţiile de electroliză a NaCl, se constată o mărire a concentraţiei cloratului de sodiu în catolit. S-a stabilit că cea mai mare parte a cloratului de sodiu format (96—100%) în celulele de electroliză cu diafragmă ia naştere în urma reacţiilor chimice şi nu datorită proceselor electrochimice. Pe baza datelor experimentale, se propune ca, în vederea reducerii conţinutului de $NaClO_3$ în celulele cu diafragmă, să se folosească la alimentare saramură acidulată şi să se practice descompunerea catalitică a acidului hipocloros şi a cloratului de sodiu chiar în timpul electrolizei.

GORBACEV, A. K., ANDRIUŞCENKO, F. K., MAKSIMCIUK, E. F. şi POTAPOV, V. N., J. Pricl. Jim., 58, nr. 6, iun. 1985, p. 1275—1279.

G.G.

Desilicatarea soluţiilor caustice de zinc şi plumb prin precipitare cu $Ca(OH)_2$. Într-o lucrare anterioară, autorul a propus un proces hidrometalurgic pentru valorificarea mineralelor oxidice de zinc şi plumb (calamină) prin spălare caustică. Atacul cu NaOH introduce în soluţie, în afară de cele două metale valoroase, sub formă de hidroxocomplecşi zincaţi şi plumbiţi, şi alte elemente provenite prin dizolvarea parţială a gangei. Dintre acestea, cel mai dăunător este silicea, care trebuie eliminată din soluţie, deoarece prezenţa ei poate crea unele inconveniente în timpul operaţiilor succesive de recuperare a zincului şi plumbului. Studiul efectuat în continuare de autor pentru înlăturarea silicei din soluţie constă în precipitarea silicei solubile, printr-un adaos de $Ca(OH)_2$ la soluţia de zincat şi plumbit, sub formă de tectosilicat (riebeckit). Concomitent se produce precipitarea de $CaCO_3$ (calcit) şi a unei cantităţi mici de $ZnCO_3$ (smithsonit). Au fost determinate condiţiile optime de timp (în jur de 120 min), de temperatură (peste 70°C) şi de concentraţie a reactantului (50—100 g/l CaO). Cum reacţia de desilicatare nu este o reacţie completă, ci o reacţie de echilibru, nu este posibilă reducerea concentraţiei de silice în soluţie la valori inferioare de 0,1 g/l SiO_2. Totuşi, silicea solubilă rămasă în soluţie nu influenţează în mod negativ operaţiile ulterioare pentru recuperarea celor două metale valoroase (Zn, Pb). Precipitarea cu $Ca(OH)_2$ conduce şi la reducerea ulterioară a concentraţiei în soluţie a altor ioni metalici (Al, Fe etc.).

ABBRUZZESE, C., Chim. Ind. (Milano), 67, nr. 5, mai 1985, p. 253—255.

E.B.

Deshidratarea carnalitului în curent turbulent de gaze, ca adaos de acid clorhidric gazos. S-a cercetat un procedeu îmbunătăţit, de mare productivitate şi lipsit de deşeuri, pentru producerea carnalitului anhidru, utilizat în industria electrolitică a magneziului. S-a pus la punct procedeul de topire şi de deshidratare a carnalitului în suspensie, în regim turbulent de gaze (metan cu adaos de 2—9% vol. HCl), la temperaturi de 420—900°C. A fost dedusă o ecuaţie empirică, care exprimă gradul de hidratare a $MgCl_2$ în funcţie de consumul de HCl, cantitatea de H_2O prezentă în cuptor şi temperatura carnalitului topit.

DONSKIH, P. A., KOROTKOV, I. A. şi MIHAILOV, E. F., Ţvert. Met., nr. 6, iun. 1985, p. 63—65.

G.G.

Evaluarea calităţii tetraclorurii de titan. Calitatea buretelui de titan obţinut prin reducerea $TiCl_4$ depinde în mare măsură de puritatea materiilor prime folosite în proces. S-a stabilit, prin analiză spectrală, că în tetraclorura de titan lichidă, purificată, se mai găsesc, sub formă de suspensii solide, următoarele elemente: Zr, Fe, Mo, Sn, V, ş.a., ceea ce se reflectă asupra calităţii buretelui de titan obţinut. S-a stabilit o relaţie între duritatea buretelui de titan şi conţinutul de impurităţi din acesta.

CEREPANOVA, E. A., GUREVICI, L. M. şi BERDNIKO, L. M., Ţvet. Met., nr. 6, iun. 1985, p. 65—66.

G.G.

Cinetica procesului de extragere a aluminatului de sodiu din sinterele nefelinice. S-a stabilit că în procesul tehnologic industrial de extragere a aluminei prin procedeul de sinterizare, în operaţia de leşiere a sinterelor nefelinice trebuie luate în consideraţie particularităţile structurale ale granulelor de sinter, în special porozitatea variabilă a acestora. Au fost trasate diagramele care exprimă variaţia parametrilor cinetici ai procesului de leşiere în funcţie de porozitatea sinterelor şi au fost deduse ecuaţiile corespunzătoare. S-au determinat relaţiile dintre valorile coeficientului de difuziune moleculară a ionilor aluminat în mediu poros şi temperatura de leşiere. De asemenea s-a stabilit valoarea critică a razei particulelor de sinter, care limitează transferul de masă în condiţiile leşierii sub agitare.

ARLIUK, B. I., J. Pricl. Him., 58, nr. 6, iun. 1985, p. 1226—1230.

G.G.

Influenţa aditivilor asupra proceselor de electrod de la placa negativă a acumulatorului cu plumb. Partea teoretică a articolului prezintă o trecere în revistă a stadiului actual al cineticii plăcii negative. În partea experimentală, autoarea relatează despre acţiunea exercitată asupra funcţionării plăcii negative de componenţe anorganice ale unui amestec inhibitor al sulfatării plăcii pozitive. Deşi numărul mic al exemplelor nu permite tragerea unor concluzii generale, teoretice, în cursul studiului au fost elucidate problemele de mai jos: Comportarea aditivilor convenţionali ai plăcii negative, a $BaSO_4$ şi a expandorilor, corespunde conform rezultatelor cercetărilor teoriei potrivit căreia, în oxidarea anodică, la formarea germenilor cristalini de $PbSO_4$, $BaSO_4$ este un catalizator, iar expandorii sînt inhibitori, în timp ce în reducerea catodică, la formarea germenilor de plumb metalic, ambii au rolul de inhibitor. Sulfaţii de Al^{3+}, Cd^{2+} şi Mg^{2+} amestecaţi în masa plăcii negative au mărit în general viteza proceselor de electrod. O excepţie a constituit Al^{3+}, care a îmbunătăţit caracteristicile numai în prezenţa expandorului BNF (= produs de condensare dintre acidul 3-naftolsulfonic, fenol şi formaldehidă), pe cînd în prezenţa expandorului HS (= acid humic) le-a diminuat, probabil datorită formării unui complex stabil de humat. Ionii Cd^{2+}, în schimb, în prezenţa ambilor expandori, au mărit absorbţia de curent la formare şi la încărcare, valoarea curentului limită, cît şi capacitatea nominală şi de start. Ionii Mg^{2+} au ameliorat în prezenţă de BNF şi de HS capacitatea de start şi curentul limită, iar în prezenţa de BNF, toate celelalte caracteristici. Abstracţie făcînd de efectul negativ al ionilor Al^{3+} în prezenţă de HS, se poate constata că componenţele anorganice ale amestecului inhibitor al sulfatării plăcii pozitive au acţionat pozitiv şi asupra funcţio-

nării plăcii negative, şi anume, sub aspectul celor două caracteristici mai importante, al capacităţii de start şi al preluării de sarcină. Acţiunea sulfaţilor solubili în apă este legată, probabil, cu efectul lor de creştere a porozităţii.

BOROMISSZÁNÉ VARGA, É., Magy. Kém. Lapja, **40**, nr. 2, febr. 1985, p. 54—64.

A.W.

INDUSTRIE ORGANICĂ

Cu privire la comportarea la curgere a acidului tereftalic cu spectru diferit de granulaţie, ca funcţie de conţinutul de umiditate. Determinarea comportării la curgere a probelor de acid tereftalic a fost efectuată cu o instalaţie de testare de pulberi (firma Hosokawa Iron Works din Japonia) şi un aparat de forfecare (după Jenike). S-a constatat că mărimea şi repartiţia particulelor, precum şi conţinutul de umiditate influenţează comportarea la curgere a acidului tereftalic. Particulele mici înrăutăţesc această comportare. Influenţă decisivă are coeziunea care acţionează între particule, cauzată de aderenţa între particulele contactante. Un conţinut ridicat de umiditate înrăutăţeşte comportarea la curgere. Funcţia de curgere a unui acid dispers grosolan şi cu umiditate ridicată se apropie de funcţia de curgere a unui acid dispers fin şi cu umiditatea ridicată în domeniul „coeziv".

OTTO, B. şi FRIEDRICH, G., Chem. Tech. (Leipzig), **37**, nr. 5, mai 1985, p. 206—208.

E.B.

Stabilizarea suspensiilor cu un grad mare de dispersie a coloranţilor organici, insolubili în apă, cu ajutorul substanţelor superficial active neionogene. Suspensiile apoase fine ale coloranţilor organici, cu dimensiuni coloidale ale particulelor, se pot stabiliza cu rezultate bune cu ajutorul unor adaosuri de substanţe superficial active neionogene, care se introduc în suspensie. Cantităţile de adaosuri necesare au fost calculate pentru fiecare colorant, cu ajutorul unei formule, în care factorul variabil îl constituie masa moleculară a colorantului respectiv. În general, proprietăţile de stabilizator ale substanţelor superficial active prezintă valori maxime în domeniul concentraţiilor apropiate sau cu puţin mai mari faţă de concentraţia micelară critică, specifică pentru fiecare substanţă superficial activă.

SVEŢ, V. I., POPOV, E. V. şi KARPOV, V. V., J. Pricl., Him., **58**, nr. 6, iun. 1985, p. 1322—1327.

G.G.

Lignina — materie primă pentru industria chimică. Lucrarea examinează pe scurt biosinteza ligninei, structura şi aplicaţiile sale industriale. Cea mai bogată sursă de lignină este biomasa derivată din lemn. Lignoceluloza se compune din celuloză, hemiceluloză şi lignină (20—30%). Structura chimică a ligninei este foarte indicată pentru utilizarea ei ca materie primă pentru producerea compuşilor fenolici. Poate fi degradată pînă la compuşi cu masă moleculară mică, cum sînt vanilina, dimetilsulfoxidul, trimetilamina, fenolul, crezolul, acidul fenolic, acidul cresilic. Prin reacţii polimerice poate fi convertită într-o largă varietate de produse care sînt utilizate ca agenţi de dispersie, lianţi şi întăritori şi agenţi antioxidanţi.

SONI, P. L. şi GAUR, B., J. Scient. Ind. Res., **43**, nr. 11, noiem. 1984, p. 589—594.

T.S.

Studii asupra comprimării directe a preparatelor farmaceutice. Avînd în vedere că formele farmaceutice solide sînt supuse deteriorării în timpul stocării, a fost studiată influenţa acesteia, la temperatura camerei, timp de trei ani, asupra proprietăţilor fizico-chimice ale unor comprimate obţinute prin comprimare directă conţinînd ca principiu activ: sulfadiazina, fenacetina şi fenazona (cu solubilităţi diferite), ca excipienţi de comprimare: Emcompress şi Emdex, ca agenţi lianţi: gelatina, caseina şi polivinilpirolidona şi ca agenţi de dezagregare: Exploatab, amidon de porumb şi Amberlit IRP 88. S-a constatat că tabletele comprimate cu Emcompress prezintă o marcată creştere a timpului relativ de dezagregare faţă de cele obţinute cu Emdex.; influenţa solubilităţii ingredientului activ asupra timpului de dezagregare este pronunţată; natura tipului de dezagregant modifică timpul de dezagregare; valorile K ale comprimatelor neconţinînd dezagregant sînt neschimbate şi sînt mai reduse în prezenţa dezagregaţilor în comprimatele conţinînd Emcompres decît în cele cu Emdex; comprimatele conţinînd caseină ca liant manifestă o mai mare reducere a valorilor relative K, în comparaţie cu alţi dezagreganţi; caseina liantă este singurul dezagregant care parţial îşi pierde funcţia şi cauzează deteriorarea proprietăţilor fizico-chimice ale comprimatelor, după stocare.

GRAF, E., GHANEM, A. H. şi MAHMOUD, H., Pharm. Ind., **47**, nr. 7 iul. 1985, p. 773—776.

M.M.

PETROCHIMIE

Optimizarea procesului de hidrogenare a acetilenei. Etilena produsă în instalaţiile de cracare trebuie să corespundă unor specificaţii severe privind conţinutul maxim de acetilenă. În mod frecvent se practică în acest scop hidrogenarea selectivă a acetilenei în reactoare catalitice în strat fix. În optimizarea operării acestor reactoare un prim obiectiv îl constituie îndepărtarea acetilenei, urmărindu-se totodată minimalizarea pierderilor de etilenă prin reacţii secundare de hidrogenare la etan sau alchilare şi transformare în hidrocarburi superioare. Prin controlul exigent al parametrilor procesului (temperatură de reacţie, conţinut de acetilenă, raport H_2/acetilenă şi H_2/CO) şi conducerea cu un calculator de proces, se apreciază obţinerea unor importante reduceri ale pierderilor de etilenă.

NĂSI, M., ALIKOSKI, M. şi WHITE, C., Hydroc. Process., **64**, nr. 6, iun. 1985, p. 57—60.

T.S.

Tendinţe în alchilarea cu HF. Limitarea la concentraţii reduse sau excluderea completă a plumbului din benzine face să crească cererea de produse alchilate cu cifră octanică ridicată. Calitatea acestora şi randamentul alchilării este îmbunătăţit prin performanţele reactorului, în timp ce creşterea eficienţei energetice a procesului este efectuată prin eficacitatea fracţionării şi recuperarea căldurii, iar produsele reziduale sînt minimalizate prin perfecţionarea operării. Creşterea în ultima perioadă a capacităţilor instalate, care au la bază procesele de alchilare în prezenţa HF, în detrimentul celor cu H_2SO_4, este justificată prin consumul mult mai mic de acid şi costul global de operare mai mic. Se prezintă recentele perfecţionări aduse diverselor faze ale procedeului de alchilare cu HF, apreciindu-se că acestea pot fi aplicate şi în cazul instalaţiilor existente.

HAMMER SHAIM, H. U., şi SHAH, B. R., Hydroc. Process., **64**, nr. 6, iun. 1985, p. 73—76.

T.S.

Tendinţe în analiza reziduurilor de petrol prin spectroscopie RMN. Sînt revăzute dezvoltările recente în domeniul spectrometriei C^{13} şi RMN la reziduuri şi fracţiuni petroliere. Sînt discutate posibilităţile şi limitele acestor tehnici în furnizarea informaţiilor utile pentru industria petrolului. Datorită concentraţiei mari în compuşi heteroatomici şi domeniului larg de mase moleculare la aceste materiale, pentru obţinerea unor rezultate satisfăcătoare prin tehnicile spectroscopice este necesară separarea în fracţiuni. Este examinat progresul în analiza structurală statistică bazată pe metode fizice şi chimice.

SAROWHA, S. L. şi SINGH, I. D., J. Scient. Ind. Res., **43**, nr. 10, oct. 1984, p. 570—575.

T.S.

INGINERIE CHIMICĂ

Determinarea coeficienţilor de transfer de masă pe baza măsurătorilor de oxigen dizolvat. Coeficientul de transfer de masă, referitor la volum, este una din mărimile importante la proiectarea de aparate de gazare, în special cînd viscozitatea mare a mediului condiţionează valori mici pentru acest coeficient. Corelaţiile pro-

puse de diverși autori pentru coeficientul de transfer de masă conduc, însă, la valori discrepante, la care contribuie, probabil, erori experimentale. Supusă erorilor este în special măsurarea fugacității oxigenului a fazei lichide cu ajutorul electrozilor polarografici, care se aplică la toate cercetările efectuate. Scopul studiului prezentat este ca, pe baza rezultatelor experimentale cu măsurători dinamice și staționare în coloane cu bule, să se atragă atenția asupra surselor de erori ce trebuie luate în seamă la determinarea coeficienților de transfer de masă prin măsurători de oxigen dizolvat. În special trebuie avute în vedere comportarea în timp a electrozilor, rezistența filmului lichid, contactul cu bule al electrozilor și influența bulelor foarte mici acumulate în medii vîscoase.

SCHUMPE, A., Chem.-Ing.-Tech., 57, nr. 6, iun. 1985, p. 501—505.

E.B.

Modele cu celule: o aproximare sistematică a analizei proceselor chimice. Procedurile matematice pentru soluționarea modelelor cu parametrii distribuiți folosite pentru sisteme neomogene sînt deseori atît de anevoioase încît trebuie să se recurgă la simplificarea sensibilă a ecuațiilor modelelor. Un sistem neomogen poate fi descris, însă, și printr-o rețea de modele cu parametrii concentrați (celule) legate între ele prin diferite tipuri de fluxuri. Numărul de celule din rețea și interconexiunile lor sînt definiți pe bază de considerații și măsurători efectuate pe sistemul original sau pe modelul lui fizic. Prin această aproximare, rezolvarea matematică devine mai simplă și modelul este din punct de vedere ingineresc mai intuitiv și mai general. Autorii au dezvoltat un sistem-pachet („package") pentru soluționarea rețelelor de celule. Se prezintă formularea și soluționarea modelului cu celule. Acesta poate fi aplicat la rezolvarea unui număr mare de probleme de inginerie chimică.

PAGANI, G. și D'ARMINIO MONFORTE, A., Ing. Chim. Ital. 21, nr. 4—5, apr.—mai. 1985, p. 13—24.

E.B.

Amestecarea în mașini cu melc. 2. Suspendarea, dezaglomerarea și emulsificarea. În această parte a studiului cu privire la amestecarea în mașini cu melc sînt discutate legile fizice cu privire la suspendare (repartiția unor solide în lichide), dezaglomerare și emulsificare (amestecarea unui sistem lichid/lichid în care cel puțin un component este numai parțial miscibil cu celălalt). Sînt prezentate rezultate obținute în aceste domenii. Astfel se arată că la materiale plastice ranforsate cu fibre, lungimea fibrelor trebuie să fie cît mai mare și cît mai egală. Un produs care se fărîmă mai greu se obține prin forfecare mică, adăugare de fibre în topitură și prin prezența unei proporții nu prea mari de fibre. Întrucît pigmenții și alte cîteva adaosuri tind spre aglomerare, pe lîngă repartiția propriu-zisă mai este necesară o umezire și o fărîmare a componentelor; cu cît cantiatea de lichid care intră în aglomerat este mai mare, cu atît dezaglomerarea se face mai ușor. Pentru evitarea brichetării, adaosurile (pigmenți, aditivi, adaosuri lichide) se introduc rînd pe rînd în topitura de pigment. La concentrații mari de materiale de umplutură, adaosul de pigment se face fracționat. Prin măsuri luate în mod adecvat, abraziunea materialelor abrazive este redusă la minim. O îmbunătățire a amestecării unor lichide nemiscibile este posibilă dacă, după o amestecare prealabilă adecvată, se mărește tensiunea de forfecare, deoarece, pe lîngă repartizarea componentelor, trebuie să se micșoreze picăturile. Pentru aceasta este necesar ca forțele interfaciale să fie învinse. Rol în proces are și raportul dintre viscozitățile componentelor.

PAHL, M. H., Chem.-Ing.-Tech., 57, nr. 6, iun. 1985, p. 506—510.

E.B.

Ieșirea prafului din paturi fluidizate. Aplicarea industrială a procedeului cu pat fluidizat pentru prafuri fluidizabile cu spectru larg de granulație este determinată de măsura în care praful este îndepărtat din patul fluidizat, debitul fiind proporțional cu viteza gazului, la un diametru dat. La instalații de ardere în pat fluidizat, care în general funcționează la viteze mai mari de gaze (1,5—2,5 m/s) decît alte instalații cu pat fluidizat, cenușă zburătoare, la viteze mari ale gazului, cauzează apreciabile pierderi la arderi. Pe baza unor date din literatură sînt analizate relațiile privitoare la ieșirea prafului din paturi fluidizate și comparate cu rezultatele obținute la cercetări modelare pe sistemul aer-nisip. Rezultă că densitatea prafului are o influență mai mare asupra unei constante privitoare la ieșirea prafului decît densitatea gazului. Se propune o relație pentru calcularea ieșirii prafului dintr-un pat fluidizat, a cărei valabilitate a fost confirmată și prin cercetări experimentale recente.

BOROSE, L. Chem. Tech. (Leipzig), 37, nr. 5, mai 1985, p. 202—205.

E.B.

Inertizarea centrifugelor. În interiorul centrifugelor care prelucrează suspensii conținînd solvenți există un amestec exploziv și o sursă corespunzătoare de aprindere. În articol se prezintă sursele de pericol. Cea mai bună metodă de protecție constă în micșorarea concentrației de oxigen în sistemul de centrifugă prin înlocuirea aerului (oxigenului) cu un gaz inert, de obicei cu azot. La punerea în aplicare a metodei este necesară purjarea prealabilă a centrifugei, de cîteva ori, cu gazul inert. Aplicînd la purjare principiul amestecării, autorul a găsit pentru variația concentrației de oxigen în spațiul centrifugei o relație exponențială. El a determinat concentrația de oxigen în gazul evacuat-dintr-o centrifugă cu tambur perforat de 1250 mm, în cursul purjării cu azot. Analizînd rezultatele experimentale, autorul a găsit o relație exponențială, însă timpul real necesar pentru aceeași modificare a concentrației de oxigen a reieșit mai mic, de fiecare dată. În finalul articolului, se prezintă regulele generale privind inertizarea centrifugelor cu funcționare periodică și se dă un exemplu pentru inertizarea centrifugei cu tambur perforat cu descărcare manuală.

FEJES, G., Magy. Kém. Lapja, 40, nr. 5, mai 1985, p. 202—210.

A.W.

Transfer de masă în medii de mare viscozitate. În industria chimică, petrochimică și farmaceutică, precum și în cea alimentară, au loc procese de schimb de masă de cele mai multe ori în medii de înaltă viscozitate. Un calcul preliminar al coloanelor de schimb de masă pentru separarea unor asemenea amestecuri de mare viscozitate nu este posibil decît în mod limitat, datorită lipsei de date. De aceea, au fost efectuate experiențe de absorbție a oxigenului din aer în amestecuri de glicerină-apă cu varierea condițiilor de lucru și a geometriei fundului perforat (adică, a diametrului orificiilor și a distribuției lor). În vederea extinderii rezultatelor experimentale obținute pe amestecuri de glicerină-apă la alte sisteme, au fost făcute experiențe de absorbție suplimentare pe sistemul oxigen atmosferic—squalen.

MAHIOUT, S. și VOGELPOHL, A., Fette Seifen-Anstrichmittel, 87, nr. 6. iun. 1985, p. 250—253.

A.W.

COROZIUNE

Actinometrie cu polietilenă și utilizarea ei la expunerea polimerilor la agenți atmosferici artificiali și naturali. Plăcile de polietilenă de joasă presiune utilizate ca actinometre au fost expuse la radiația ultravioletă și alterare sub acțiunea agenților atmosferici în aer liber. Degradarea rezultată a fost evaluată prin determinări spectroscopice în IR ale extincției carbonilului redus, în funcție de durata de solicitare, cu ajutorul metodelor de transmisie și ATR. Au fost deduși factori de accelerare pentru cele două metode din gradientul dreptelor obținute.

KAISER, W.-D. și WAGNER, H., Korrosion, 16, nr. 3, 1985, p. 154—159.

A.W.

Protecția anticorosivă a sistemelor de colectare a gazului natural. În conductele de colectare a gazului natural de la o întreprindere din Ungaria, coroziunea provocată de acțiunea simultană a dioxidului de carbon și a apelor freatice este foarte accentuată. În vederea perfecționării protecției anticorosive, autorul a examinat coroziunea diferitelor părți ale sistemului de conducte prin metoda plăcilor de testare și prin sistemul elaborat de el al controlului de coroziune cu computer, bazat pe măsurarea grosimii pereților cu ultrasunete. Autorul a examinat și eficacitatea tehnologiilor de protecție contra coroziunii cu inhibitori, utilizate pînă acum. Rezultatele au fost cuprinse de

autor într-un sistem de programare pe calculator capabil să simuleze coroziunea scontată în condiţiile date şi să elaboreze tehnologia optimă de protecţie anticorosivă cu inhibitori.

GULYÁS, T., Magy. Kém. Lapja, **40**, nr. 5, mai 1985, p. 193—201.

A.W.

Utilizarea senzorilor de coroziune la determinarea pătrunderilor de umiditate în instalaţiile transportoare de fosgen, respectiv clor. Articolul descrie sensorii de coroziune instalaţi în derivaţie şi destinaţi exploatării dezechilibrării unei punţi Wheatstone reglat la zero, pentru măsurarea pătrunderii de apă, dat fiind că aceasta din urmă duce imediat la coroziunea sîrmei detectoare (modificarea secţiunii transversale) în instalaţii transportoare de fosgen sau clor. Pe baza aşa-numiţilor sensori manuali, a fost elaborat un sistem de măsurare cu înregistrare continuă într-un domeniu extins. Au fost luate în consideraţie într-o mare măsură regulele de protecţie contra exploziilor (ventilaţie exterioară, securitate contra scînteilor).

KEITEL, H., Korrosion, **16**, nr. 3, 1985, p. 139—148.

A.W.

APE REZIDUALE. POLUARE

Progrese la separarea de prafuri în filtre electrice cu atenţie la adsorbţia gazelor dăunătoare. Noile legislaţii, intrate în vigoare la 1 iulie 1983 în R.F.G., au stabilit noi valori maxime pentru emisiunile de substanţe în formă de prafuri sau gaze. Ţinînd seamă de punctele de vedere adoptate, au fost efectuate măsurători pe filtre electrice care au confirmat că cu acest tip de separatoare pot fi respectate noile prescripţii în ceea ce priveşte valorile limită pentru prafuri şi gaze. În articol sînt discutate aspecte cu privire la optimizarea separării prafurilor în filtre electrice, anume: alegerea de electrozi de pulverizare şi de precipitare, o distanţare mai mare a gazelor, condiţionarea cu SO_3, minimizarea consumului de energie şi optimizarea procesului cu microcomputere. Pentru îndepărtarea substanţelor gazoase dăunătoare, ca SO_2, HF şi HCl, din gaze reziduale, în industrie s-au impus procedee pe cale uscată, dar mai ales cele pe cale cvasiuscată. Ca exemple pentru separarea de prafuri încărcate cu gaze dăunătoare se discută purificarea pe cale uscată în instalaţii pentru arderea gunoaielor cu pat fluidizat circulant şi separarea de praf şi acid fluorhidric din gazele reziduale de la cuptoarele de electroliză după procedeul de purificarea gazelor pe cale uscată. În final se discută separarea prafului în condiţii îngreunate, luîndu-se ca exemple desprăfuirea gazelor reziduale care conţin praf de cărbune şi separarea prafurilor din gazele de ardere din domeniul uzinelor metalurgice.

MAYER-SCHWINNING, G., Chem.-Ing.-Tech., **57**, nr. 6, iun. 1985, p. 493—500.

E.B.

Sorbţia speciilor de uranil pe sol de hematită. În cadrul unor studii de poluare s-a determinat variaţia sorbţiei speciilor de uranil pe un sol de hematită cu distribuţie normală a dimensiunilor particulelor, în funcţie de concentraţia de uraniu şi de *p*H-ul soluţiei. Adsorbţia creşte odată cu concentraţia de uraniu din soluţie. Variaţia *p*H-ului de la 5 la 6,2 determină creşterea importantă a adsorbţiei uraniului. Creşterea adsorbţiei coincide cu o creştetere proporţională a concentraţiei $(UO_2)_3(OH)_5^+$. Aceste fenomene nu par să fie datorate transformărilor suferite de suprafaţa particulelor de hematită, ci mai degrabă unor interacţiuni specifice între $(UO_2)_3(OH)_5^+$ şi particulele de hematită. Rezultatele experienţelor de desorbţie arată că pot exista diferite contre de fixare pe suprafaţa hematitei.

HO, C. H., şi DOERN, D. C., Can. J. Chem., **63**, nr. 5, mai 1985, p. 1100—1104.

T.S.

PROTECŢIA MUNCII

Fluide greu inflamabile pentru transmisiuni hidraulice. Acolo, unde există o problemă de incendiu, mai ales cu riscul aprinderii unui jet sau a unei ceţi de ulei, utilizarea unui fluid greu inflamabil de tipul „apă—glicol" (= soluţie apoasă de poliglicol) prezintă cea mai bună securitate pentru o instalaţie nouă; eventual se poate înlocui fluidul existent (uleiul mineral sau un alt fluid inflamabil). În cazul înlocuirii unui ulei mineral şi al dificultăţilor de utilizare a fluidului „apă-glicol", folosirea esterilor organici ridică minimul de probleme tehnice şi elimină riscul major. Din tabelul dat în articol reies următoarele: emulsiile de ulei în apă sînt fluide puţin vîscoase, a căror utilizare este limitată de necesitatea unor instalaţii specifice; emulsiile de apă în ulei au o putere lubrifiantă comparabilă cu cea a uleiurilor minerale, dar prezintă dezavantajul instabilităţii; soluţiile apoase de polimeri sînt fluide curent utilizate, în pofida problemelor de coroziune şi a puterii lubrifiante slabe, aceste din urmă dezavantaje fiind însă parţial eliminate la noile tipuri; fluidele de sinteză fără apă, constituite din esteri fosforici nu sînt recomandabile datorită toxicităţii, caracterului lor poluant şi agresivităţii la îmbinări; dezavantaje similare prezintă şi fluidele sintetice pe bază de hidrocarburi clorurate, în timp ce fluidele sintetice care nu conţin metaloizi ce ar putea degaja gaze toxice sînt ceva mai uşor inflamabili, dar au o bună capacitate lubrifiantă şi sînt compatibile cu toate metalele.

* * * Studiu tehnic din Travail et Sécurité, nr. 7, iul. 1985, p. 403—405.

A.W.

DIVERSE

Stabilitatea gabexat-mesilatului în soluţii parenterale de mare volum. A fost studiată stabilitatea gabexat-mesilatului (GM), preparat într-un amestec cu alte soluţii parenterale şi la care s-au adăugat diferite antibiotice. Pentru aceasta GM a fost dizolvat în şase tipuri de soluţii parenterale şi a fost analizată descompunerea sa atît în aceste cazuri cît şi după adăugarea de antibiotice. S-a constatat că *p*H-ul stabil al GM este între 3,5 şi 4,5. Descompunerea produsului are loc în mare parte cînd *p*H-ul este în domeniul alcalin; de aceea gabexat-mesilatul nu ar trebui să fie amestecat cu soluţii medicamentoase alcaline. S-a constatat, de asemenea, că descompunerea de GM în soluţie de electrolit, soluţie de maltoză 10% şi soluţie de glucoză 5% este mai mare de 95%, chiar după 24 ore. GM prezintă o descompunere de 98% într-o soluţie complexă de amino-acizi în 24 ore. Aceasta se atribuie reacţiei cu sulfit de sodiu adăugat ca antioxidant. La adăugarea de ampicilină la o soluţie de 5% glucoză, descompunerea GM este de aproape 100%. Se demonstrează că, la utilizarea de GM, folosirea de soluţii complexe de amino-acizi ca soluţii parenterale ar trebui să fie permisă cînd GM este administrat împreună cu antibiotice, iar ampicilina nu trebuie amestecată cu GM în orice tip de soluţie parenterală.

FUKUCHI, F., YOSHIDA, M., ş.a., Pharm. Ind., **47**, nr. 6, iun. 1985, p. 657—660.

M.M

Variaţia indicilor de retenţie pe faze staţionare mixte, 4. Variaţia polarităţii Rohrschneider şi a factorilor de selectivitate. Autorul a demonstrat în lucrările sale că indicele de retenţie este o funcţie neliniară a compoziţiei amestecurilor de faze staţionare, iar variaţia lui poate fi corelată cu caracteristicile de polaritate a fazelor staţionare şi a compuşilor supuşi cromatografierii. Această curbură diferită a indicilor de retenţie a prezentat o contradicţie cu caracteristicile de „selectivitate" definite de Rohrschneider şi exprimate prin diferenţe dintre indicii de retenţie, caracteristici servind la găsirea unor faze staţionare specifice („selective") anumitor grupe de compuşi. Calculele autorului au arătat însă că amestecul dintre o fază staţionară complet apolară şi una polară posedă o valoare de „selectivitate" considerabilă, în comparaţie cu faza staţionară exclusiv polară, cu toate că adăugarea componentei apolare nu modifică specificitatea. A reieşit totodată că specificitatea componentelor polare ai amestecului de faze staţionare poate fi bine caracterizată prin confruntarea „selectivităţilor" de de gradul I şi II obţinute cu diferiţi compuşi-etalon.

GRÖBLER, A., Magy. Kém., Lapja, **40**, nr. 3, mart. 1985, p. 121—125.

A.W.

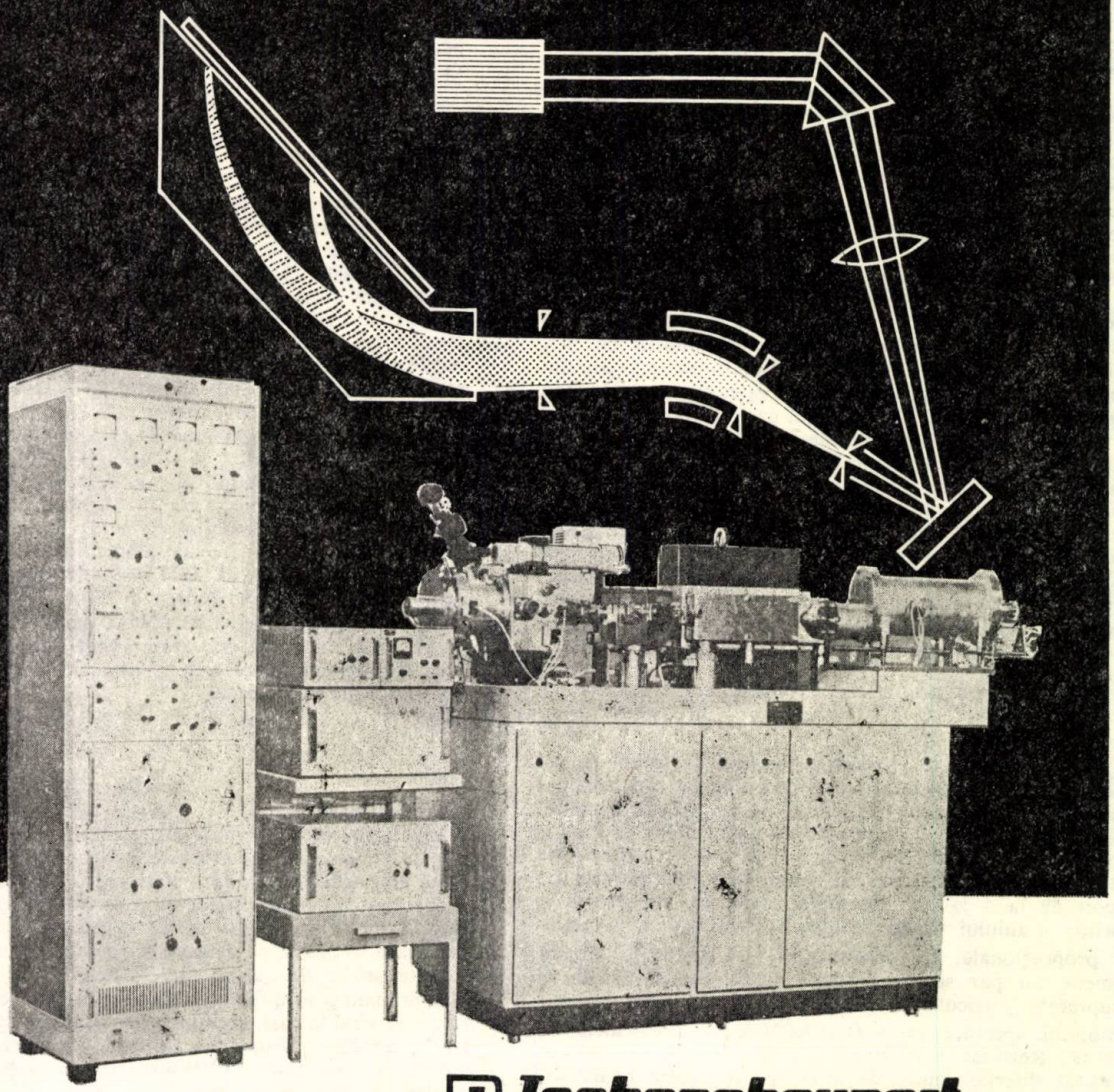
ANALIZATOR TIP LASER AL MASEI SOLIDELOR EMAL-2

- pentru analiza spectrală a masei elementare a corpurilor solide cu proprietăţi fizice deosebite
- analiza spectrală a masei locale a corpurilor solide
- determinarea amestecurilor diverselor corpuri, analiza peliculelor fine
- analiza elementară rapidă a formaţiunilor geologice complexe

ÎN GEOLOGIE – METALURGIE – PRODUCEREA MATERIALELOR SEMICONDUCTOARE ŞI IZOLATOARE, CRIMINALISTICĂ ŞI ALTE DOMENII

- randament şi sensibilitate sporite
- posibilitatea de analizare a razelor laser pe suprafaţa probelor
- efectuarea analizei fără pregătirea prealabilă a probelor
- înlocuirea rapidă a probelor fără ermetizarea aparatului
- precizia ridicată a analizelor efectuate

ACESTEA SÎNT CALITĂŢILE DE BAZĂ ALE NOULUI APARAT EMAL-2



Exportator: V/O **Techsnabexport** USSR MOSCOW

URSS, 121200 Moscova, Smolenskaia-Sennaia, 32/34; Telefon: 244—32—85 Telex: 411328 TSE SU

PUBLICOM

(Urmare din nr. 10/1985)

Indicatori tehnico-economici '80

76 t. Procedeul MCRC de recuperare a sulfului*

Acest procedeu permite recuperarea sulfului din gazele acide prin conversia hidrogenului sulfurat la sulf elementar, constituind, de fapt, o îmbunătățire a procedeului Claus pentru ca gazele reziduale să poată fi evacuate în atmosferă fără emisiuni de noxe. Procedeul a fost aplicat industrial în instalații de pînă la 1 250 t/zi sulf.

În acest procedeu, gazele brute sînt introduse într-un reactor Claus convențional, împreună cu aerul în cantități strict controlate, astfel că o parte determinată din hidrogenul sulfurat existent în gaze se va oxida la bioxid de sulf, pentru ca apoi acesta din urmă să reacționeze cu primul, cu formare de sulf elementar. După ieșirea din reactor, gazele sînt introduse într-un recuperator de căldură, în care, prin răcirea gazelor, sulful se condensează și este evacuat sub formă lichidă. Gazele rămase sînt introduse într-un prim convertor, unde, în prezență de catalizator la o temperatură superioară punctului de rouă a sulfului, majoritatea compușilor de sulf trec în sulf elementar. Gazele evacuate, din convertor sînt răcite pentru condensarea sulfului lichid într-un al doilea condensator.

Instalația este echipată cu trei convertoare, care funcționează alternativ.

Astfel, în timp ce primul funcționează la temperaturi deasupra punctului de rouă, al doilea funcționează la temperaturi sub punctul de rouă, astfel ca sulful să se condenseze pe stratul catalitic. După 24 de ore, acesta este trecut la recuperare, prin folosirea de gaze fierbinți, în timp ce al 3-lea convertor este trecut pe absorbție, la temperaturi sub punctul de rouă al sulfului.

Experiența practică în patru instalații de capacități diferite variind între 30 și 1 250 t/zi sulf a demonstrat că gradul de recuperare a sulfului din gazele ce conțin hidrogen sulfurat crește de la 98,5% în cazul utilizării a trei convertoare la 99,2% în cazul utilizării a patru convertoare cu funcționare alternativă. Ciclul optim al fiecărui convertor este de 24 h, atît pentru condensarea sulfului cît și pentru regenerarea catalizatorului cu recuperarea sulfului rezultat.

* Pentru ce'elalte procedee vezi Rev. Chim. (București), 35, nr. 5—7, 1984.

76 u. Procedeul SCOT-Shell de recuperare a sulfului *

Acest procedeu permite purificarea gazelor reziduale evacuate dintr-o instalație Claus, în așa măsură încît acestea să poată fi evacuate în atmosferă, fără emisiuni de noxe.

În acest procedeu, gazele reziduale de la instalația Claus, conținînd mici cantități de compuși ai sulfului sînt introduse într-un reactor catalitic pentru ca acestea să fie trecute integral în hidrogen sulfurat.

După răcirea gazelor, cu recuperarea căldurii, acestea sînt introduse într-o coloană de absorbție, în care ca solvent pentru hidrogenul sulfurat existent în gaze se folosește o anumită soluție de amine. Soluția de amine saturată cu hidrogen sulfurat este supusă desorbției într-o coloană, din care solventul regenerat este reintrodus în circuit, iar hidrogenul sulfurat astfel separat este trimis la instalația Claus.

Gazele reziduale rezultate de la coloana de absorbție conținînd între 100 și 400 p.p.m. hidrogen sulfurat sînt trimise la un incinerator, de unde sînt evacuate în atmosferă.

Randamentul global de recuperare a sulfului printr-o instalație Claus echipată și cu o instalație SCOT este de minimum 99,5%.

Procedeul este aplicat pe scară industrială în peste 90 de instalații, din care circa 70 sînt în funcțiune, iar restul, în fază de construcție. Mărimea instalațiilor SCOT variază între 10—2 100 t/zi sulf.

* Pentru celelalte procedee vezi Rev. Chim. (București), 35, nr. 5—7, 1984.

77 h. Procedeul Conoco de obținere a gazelor naturale substituite *

Acest procedeu permite obținerea gazelor naturale substituite folosind ca materie primă lignitul sau cărbunele brun.

În acest procedeu, cărbunii măcinați și uscați sînt introduși într-un gazificator cu pat fluidizat. Circa 70% din cărbunele consumat prin acest procedeu este gazificat cu ajutorul aburului, la temperatura de 800°C și la presiunea de 8,4 at.

Căldura necesară procesului de gazificare este cedată de oxidul de calciu introdus, de asemenea, în reactorul de gazificare, unde, împreună cu bioxidul de carbon, reacționează exoterm cu formare de carbonat de calciu. Datorită rolului pe care îl deține oxidul de calciu în procesul de gazeificare, el a fost denumit de autorii procedeului acceptor de bioxid de carbon.

Gazele brute rezultate din reactorul de gazificare sînt răcite cu recuperarea căldurii sub formă de abur de înaltă presiune și apoi spălate cu apă pentru reținerea pulberilor antrenate. Apoi, prin procedeele convenționale se înlătură compușii cu sulf din gazele răcite. După această purificare, gazele sînt supuse unui proces de metanizare și apoi bioxidul de carbon în exces este separat. Gazele naturale substituite astfel purificate sînt comprimate și deshidratate pentru a putea apoi fi distribuite consumatorilor prin rețelele de gaze existente.

Acceptorul de bioxid de carbon, respectiv, oxidul de calciu parțial carbonatat este evacuat din reactorul de gazificare pe la baza acestuia și transferat pneumatic la un cuptor de calcinare, care funcționează la temperatura de 1 000°C și presiunea de 8,4 at, procesul de descompunere a carbonatului de calciu în bioxid de carbon și oxid de calciu avînd loc cu ajutorul cărbunelui negazificat de la baza gazeificatorului.

Bioxidul de carbon degajat din cuptorul de calcinare este răcit pentru recuperarea căldurii sub formă de abur de înaltă presiune și apoi expandat într-o turbină, pentru recuperarea energiei. Oxidul de calciu regenerat este folosit (reciclat) ca acceptor de bioxid de carbon în reactorul de gazificare.

Procedeul a fost experimentat într-o stație pilot cu o capacitate de prelucrare de 25—40 t/zi, în perioada 1971—1978, autorii afirmînd că experimentările au decurs cu succes.

* Pentru ce'elalte procedee vezi Rev. Chim. (București), 35, nr. 10, 1984

78 u. Procedeul de gazeificare Winkler la temperaturi înalte *

Acest procedeu permite gazeificarea cărbunelui, în vederea obținerii unui gaz de sinteză ce poate fi folosit în continuare la fabricarea amoniacului, a metanolului sau a hidrogenului, gazelor naturale substituite cu puteri calorifice inferioare sau medii și gaze ce pot fi utilizate direct în reduceri în industria metalurgică.

Ca materie primă, în acest procedeu de gazeificare poate fi folosită atît biomasa cît și o gamă largă de cărbuni de la lignit pînă la cărbuni subbituminoși.

Materia primă este măcinată la particule sub 5 mm, în proces putînd fi folosit și praful de cărbune, în cantități mari (particule de sub 1 mm).

Reactorul de gazificare este construit să funcționeze sub presiune și este căptușit cu materiale refractare. Materia primă măcinată este presurizată și transportată cu ajutorul unui transportor melcat în reactorul cu pat fluidizat, în care se introduce simultan și agentul de gazeificare (oxigen și abur sau aer) la diferite nivele ale reactorului. În patul fluidizat creat, materia primă folosită se volatilizează și, parțial, se gazeifică. În partea superioară a reactorului de gazeificare (zona de postgazeificare), particulele de cărbuni antrenate de gaze sînt gazeificate, în continuare, iar hidro-

carburile grele sînt descompuse, întrucît temperatura în această zonă atinge 1 100°C, aşa încît gazele rezultate nu conţin, practic, gudroane.

Gazele brute rezultate de la gazeificare sînt trecute printr-un ciclon în care se reţin particulele de cărbune antrenate şi care sînt reciclate în reactorul de gazeificare. Apoi, gazele sînt trecute printr-un al doilea ciclon în care se reţin pulberile fine, sînt răcite cu recuperarea căldurii sub formă de abur şi sînt spălate într-un scruber de tip Venturi şi, în continuare, într-un turn de spălare în care se foloseşte apa fierbinte, pentru ca gazele ce părăsesc turnul să fie saturate cu vapori de apă.

Procedeul descris este aplicat experimental la o instalaţie experimentală aparţinînd Universităţii din Aachen, la o instalaţie pilot din Köln şi într-o instalaţie semiindustrială construită, de asemenea, la Köln.

Consumurile specifice de materii prime folosind un lignit renan cu o umiditate de 12% sînt următoarele:

— oxigen, m^3/kg lignit 0,34
— abur, kg/kg lignit 0,28

Gradul de conversie a cărbunelui este de 95%. Din 1 kg de lignit rezultă 1,280 m^3 gaz de sinteză, conţinînd oxid de carbon şi hidrogen.

* Pentru celelalte procedee vezi Rev. Chim. (Bucureşti), 35, nr. 11 şi 12, 1984 şi 6, nr. şi 2, 1985.

76 v. Procedeul Unisulf pentru recuperarea sulfului*

Acest procedeu permite recuperarea sulfului din hidrogenul sulfurat existent în gazele reziduale rezultate din instalaţia Claus sau Rectisol sau Solexol, precum şi din gazele reziduale provenite din alte surse, cu un randament de peste 99,9%.

Procedeul Unisulf este, de fapt, un procedeu catalitic în fază omogenă în care hidrogenul sulfurat este absorbit într-o soluţie Unisulf şi oxidat la sulf elementar. Soluţia de catalizator este apoi regenerată prin oxidare cu aer, din soluţie separîndu-se sulful elementar sub formă de şlam. Acesta este separat din şlam prin centrifugare.

Prin acest procedeu pot fi supuse desulfurării gaze ce conţin pînă la 99% bioxid de carbon sau compuşi organici. Gazele reziduale evacuate după recuperarea sulfului prin acest procedeu nu conţin mai mult de 10 p.p.m. hidrogen sulfurat.

Recuperarea sulfului se face prin acest procedeu în condiţii blînde, respectiv, la presiune atmosferică şi la temperaturi între 30 şi 45°C.

O instalaţie de recuperare Unisulf cu o capacitate de producţie de circa 5,5, t/zi sulf implică un efort de investiţii, estimat în preţuri S.U.A. 1984, la circa 4 mil. $, iar costul utilităţilor este estimat la circa 400 $/zi.

Procedeul descris este aplicat la prelucrarea gazelor reziduale rezultate de la instalaţii Rectisol, recuperînd 26 t/zi sulf, iar altele două sînt montate în completarea unor instalaţii Claus în funcţiune.

* Pentru celelalte procedee vezi Rev. Chim. (Bucureşti), 35,nr. 5—7, 1984.

78 v. Procedeul de gazeificare a cărbunilor Prenflo-Krupp*

Acest procedeu permite gazeificarea oricărui tip de cărbuni sau de hidrocarburi grele, pentru obţinerea gazului de sinteză, a hidrogenului, a oxidului de carbon, a gazelor naturale substituite şi a gazelor combustibile.

Din proces rezultă un gaz de sinteză conţinînd minimum 95% vol. hidrogen şi oxid de carbon şi nu rezultă gudroane sau alte subproduse.

Procedeul Prenflo este, de fapt, o variantă sub presiune a procedeului Koppers-Totzek, aplicat industrial de mai mulţi ani.

În procedeul Prenflo, cărbunele pulverizat şi uscat este introdus pneumatic în reactorul de gazeificare cu ajutorul unor duze diametral opuse arzătoarelor. În cazul în care se folosesc ca materii prime fracţiuni grele de hidrocarburi lichide, acestea se injectează în mod similar. În ambele cazuri, materia primă este injectată în amestec cu oxigen sau aer şi, după caz, cu mici cantităţi de vapori de apă. În zona de reacţie, atingîndu-se o temperatură foarte ridicată (pînă la 2000°C în mijlocul flăcării), are loc un proces de oxidare parţială şi o gazeificare spontană a cărbunilor. Datorită temperaturillr ridicate la care are loc gazeificarea, gazele ce părăsesc reactorul au, în medie, temperatura de 1500°C. Ele sînt răcite cu valorificarea căldurii sub formă de abur supraîncălzit (la peste 100 at). Apoi gazele sînt supuse desprăfuirii şi răcirii (cu recuperarea căldurii) şi spălate pentru reţinerea pulberilor. În funcţie de destinaţia gazelor, acestea sînt prelucrate, în continuare, prin procedee convenţionale.

Zgura topită ce se colectează la baza gazeificatorului se granulează în apă.

În tabelul 1 se prezintă condiţiile de lucru şi consumurile specifice realizate în acest procedeu, în cazul folosirii ca materie primă a unui lignit şi a unui cărbune brun.

Tabelul 1

	Cărbune brun	Lignit
Proprietăţile materiei prime:		
— umiditate, %	10	50
— cenuşă, %	10	30
— putere calorifică superioară, MJ/kg	31	19
Presiunea de lucru, at.	30	30
Compoziţia gazelor rezultate:		
— bioxid de carbon, % vol.	2,3	8,3
— oxid de carbon, % vol.	65,8	56,7
— hidrogen, % vol.	27,3	27,6
— metan, % vol.	0,1	0,1
— azot + argon, % vol.	4,3	6,7
— hidrogen sulfurat + sulfură de carbon, % vol.	0,2	0,6
Consumuri specifice /Nm^3 de sinteză:		
— cărbune, kg	0,525	0,895
— oxigen, Nm^3	0,326	0,351
— abur, kg	0,023	—
Randamentul termic		
— puterea calorifică a gazului/ puterea calorifică a cărbunelui, %	80	79

Procedeul descris a fost experimentat într-o instalaţie semiindustrială construită la Hamburg în colaborare cu compania Shell, avînd o capacitate de prelucrare de 150 t/zi cărbune.

Între timp, compania Krupp a trecut la proiectarea unei instalaţii Prenflo prototip, cu o capacitate de prelucrare de de 1 000 t/zi cărbune.

În paralel cu aceasta, s-a mai construit o instalaţie experimentală de 48 t/zi cărbune la Fürstenhausen în R. F. Germania în vederea experimentării diferitelor sorturi de cărbune, ce va fi pusă la dispoziţie celor interesaţi în aplicarea acestui procedeu.

* Pentru celelalte procedee vezi Rev. Chim. (Bucureşti), 35, nr. 11, 12, 1984 şi 36, nr. 1, 2, 1985.

M.L.

(Continuare în nr. 12 —1985)

INSTITUTUL CENTRAL DE CHIMIE
REVISTA DE CHIMIE

Redacţia: Calea Plevnei 139, Sector VI, 77131 Bucureşti, CP 12—202, telefon 49.22.60, telex 10944 ichim
Administraţia: I.A.D.T.I.C.—Bucureşti, str. Bosianu 27—29. sector IV; telefon 49 26 20 int. 140 sau 191, sau 49 65 80, int. 148; cont virament 30.14.6.03.01 B.N. R.S.R.., filiala sectorului IV. Abonamente şi comenzi de publicitate se primesc pe adresa administraţiei. Cititorii din străinătate se pot abona prin Rompresfilatelia sectorul export—import presă, P.O. Box 12—201, telex 10376—prsfir, Bucureşti, Calea Griviţei nr. 64—66, România.

Tiparul executat la Întreprinderea Poligrafică „Arta Grafică". Calea Şerban Vodă nr. 133—135, Bucureşti

Index 44304

INDUSTRIAL CENTRAL FOR RUBBER AND PLASTICS PROCESSING
PRODUCES AND DELIVERS UNDER THE TRADE-MARKS

Danubiana

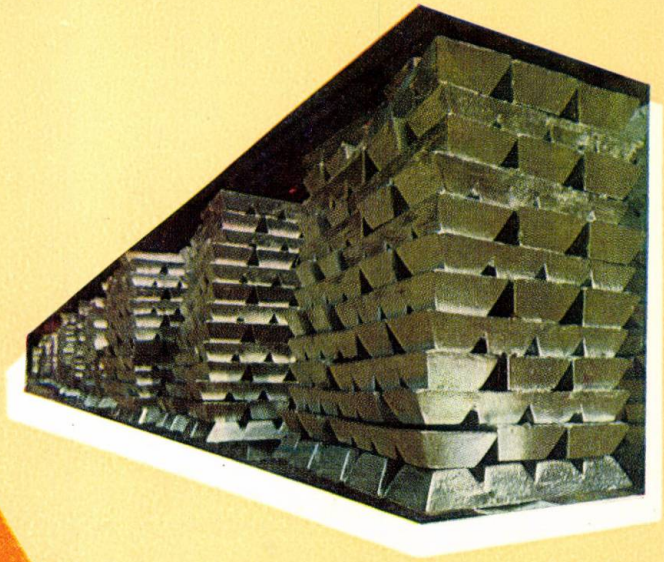
VICTORIA

- radial passenger car tyres in textile-textile and textile-metal construction
- diagonal truck tyres
- radial truck tyres in textile-metal and all steel construction
- radial and diagonal tractor tyres
- industrial tyres

Exporter: DANUBIANA ● Enterprise for Foreign Trade ● Bucharest — ROMANIA ● 202 A. Splaiul Independenţei ● Telephone: 49.50.60, 49.50.10; Telex: 11489, 10074; Danaz-R ● P.O.B. 3915 ● Cables: Danaz-R

ÎNTREPRINDEREA DE ALUMINIU

SLATINA

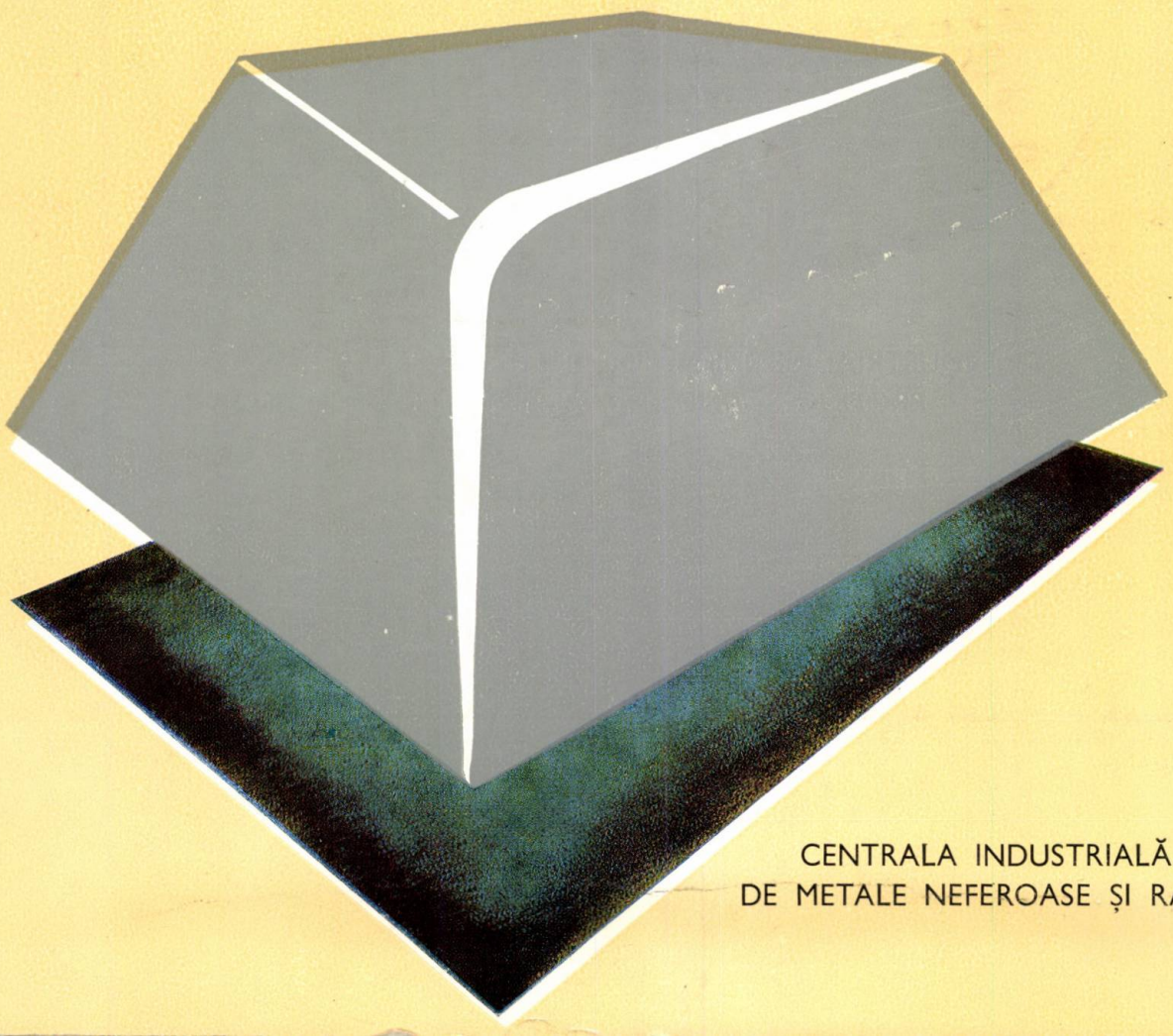


produce și livrează următoarele produse:

- aluminiu tehnic primar turnat în blocuri
- aluminiu rafinat electrolitic — blocuri și plăci
- aliaje de aluminiu de turnătorie, turnate în blocuri
- sîrmă de aluminiu semifabricat, turnată și laminată continuu și din AlMgSi
- bare și plăci din aluminiu turnate semicontinuu
- bare și plăci din aliaje de aluminiu

Calitatea produselor este la un înalt nivel mondial

1986 APR 17



CENTRALA INDUSTRIALĂ
DE METALE NEFEROASE ȘI RARE

E 1446

revista de chimie

INSTITUTUL CENTRAL DE CHIMIE
București
România

decembrie 1985
vol. 36 pag. 1077—1182
Chem. Abs.:
RCBUAU 36 (12) 1077—1182 (1985)

12

1986 JAN 2

REFERALVA

THE PETROCHEMICA WORKS BORZESTI

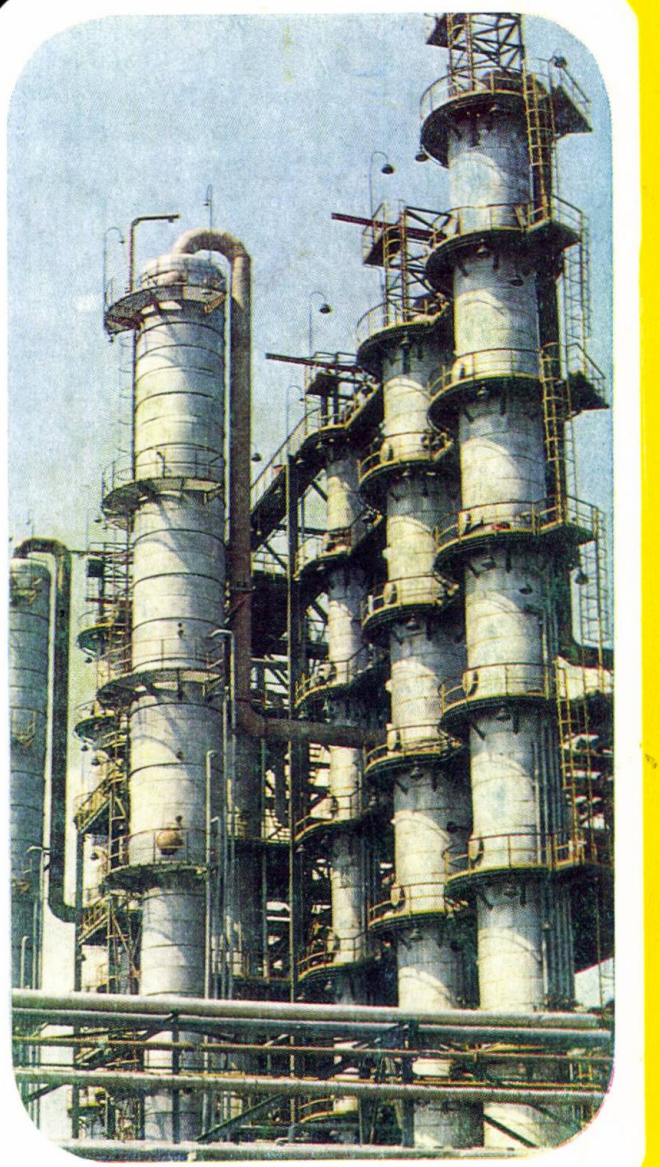
is one of the most powerful industrial units of the Romanian petrochemical industry. Due to the great variety of its products, to their high quality and to the promptitude with wich we satisfy the most exigent requests of our foreign partners, the PETROCHEMICAL WORKS BORZEŞTI became well-known all over the world, being a traditional partner to many foreign firms.

The PETROCHEMICAL WORKS BORZEŞTI, owner for the trade

marks B and CAROM

delivers for export:

- Synthetic rubber of the SBR type — CAROM® 1500—1502—1712—1507
- Isoprene rubber CAROM® 2200—2230
- General purpose polystyrene and impact resistant polystyrene, in a rich colour range
- Phenol
- Acetone
- Bisphenol
- Polyvinyl chloride — suspension ROSEVIL® kw 67 D — Kw 70 D kw 67 SD — Kw 70 SD
- Polyvinyl chloride — emulsion — for general purpose kw 67 — Kw 70
- Polyvinyl chloride — emulsion — plastisol type
- Perchlorovinyl
- Sodium hydroxyde-liquid-of D and E type
- Sodium hydroxyde-solid
- Liquid chlorine
- Aluminium chloride
- Calcium hypochlorite
- Calcium chloride
- Trichloroethylene
- Monochloroacetic acid
- Phitopharmaceutical products to be used in agriculture: Detoxan 70%, Hexacloran 12—14%, Dazomet, Tiuram, dimethylamine salt of the 2—4 D acid
- Alkylamines, in both anhydrous and solution form, having va various concentrations; Monomethylamine, Dimethylamine, Trimethylamine, Monoisopropylamine, Monoethylamine, Diethylamine, Triethylamine and other products.



You may address your requests either directly to:
PETROCHEMICAL WORKS BORZEŞTI
Gheorghe Gheorghiu-Dej town
1, Cauciucului St
Bacău County — ROMANIA
Phone: 21380
Telex: 021518 cpch — R

or to its export representatives:
DANUBIANA
Foreign Trade Company
10 Republicii Blvd.
Phone: 130440—142269
Telex: 11697 e chim R

Tovarăşei

Academician doctor inginer ELENA CEAUŞESCU
prim-viceprim ministru al guvernului, preşedintele Consiliului Naţional al Ştiinţei şi Învăţămîntului,

VIBRANT OMAGIU ŞI UN FIERBINTE „LA MULŢI ANI!"

revista de chimie

INSTITUTUL CENTRAL DE CHIMIE
Bucureşti
România

decembrie 1985
vol. 36, pag. 1077 — 1188
Chem. Abs.:
RCBUAU 36 (12) 1077—1188
(1985)

12

COLEGIUL DE REDACŢIE

MARIA IONESCU (preşedinte); GAVRIL MUSCA (vicepreşedinte); SEVER ŞERBAN (vicepreşedinte).
FLORIN BADEA; LEONARD BADEA; GHEORGHE BUJGOI; MIHAI ELIAN; EMIL GEORGESCU; MIHAI GEORGESCU; DUMITRU GOIDEA; IONEL HAIDUC; VALERIU JINESCU; DIAMANTA LAUDONIU; CONSTANTIN LUCA; ADRIAN MĂGUREANU; BUJOR OLTEANU; NICOLAE POPOVICI; IULIU RUŢĂ; CONSTANTIN SÂRBU; TEODOR ŞUTEU; RODICA VÎLCU; PAUL ZUGRĂVESCU
NELIA MIHĂILĂ (redactor şef); VICTORIA ANTONIU (secretar principal de redacţie); CAMELIA STANCIU (redactor)

Congresul ştiinţei şi învăţământului 1080

Cuvîntarea tovarăşei academician doctor inginer Elena Ceauşescu la încheierea lucrărilor Congresului 1083

M. FLORESCU
Tehnologia chimică în revoluţia tehnico-ştiinţifică contemporană 1089

I. MUJA, N. MĂRCULESCU, F. OBOGEANU şi M. ENACHE
1,4-Di(triclormetil)benzenul. Proprietăţi şi utilizări 1095

D. ZĂVOIANU, I. CIOCĂZANU, S. MOGA-GHEORGHE, O. CUZA şi R. ZĂVOIANU
Structura şi reactivitatea nitrililor. Căldura de combustie şi de formare a unor nitrili alfa-, beta-nesaturaţi, derivaţi de la benziliden *p*-clorfenilacetonitril 1099

V. DOBRESCU, G. ANDREI, S. PIŢĂ, A. CÎMPEANU, V. CONSTANTINESCU, C. ANDREI, M. POPESCU şi E. ANTON
Agenţi de antiblocare de tip zeolitic pentru polietilenă 1103

C. SĂNDULESCU, R. GIURCĂ, E. GHERGHEAŢĂ şi M. ARSENE
Obţinerea unor preparate cu activitate catalazică de origine microbiană. II. Extracţia catalazei prin liza enzimatică 1109

M. DINU
Influenţa adaosurilor de cloruri alcaline asupra adsorbţiei pe răşini schimbătoare de ioni a cobaltului şi a cuprului 1113

L. STĂNESCU, E. BURZO, L. POP-TARĂU, V. TEODORESCU şi M. CHIPARĂ
Soluţii solide pe bază de V_2O_5. IV. Sistemul V_2O_5-BeO 1116

P. ONU şi D. GÂNJU
Obţinerea mordenitului sintetic 1121

C. LEONTE, A. TALABĂ, N. AELENEI şi R. SMOCOT
Proprietăţile soluţiilor reale de acid fluorosilicic 1125

I. SANDU, N. AELENEI, N. CALU şi M. LUPUŢIU
Influenţa unor inserţii de imobilizare asupra proprietăţilor conductorului ionic din baterii galvanice uscate 1130

O. FLOAREA, C. FLUIERAŞU şi M. MIHAI
Model matematic bidimensional al transferului de masă în regim staţionar de la o picătură sferică la un lichid în curgere vîscoasă. II 1134

R. IATAN, E. STOICAN, N. BOTEA şi C. HRISTESCU
Calculul şi construcţia tamburelor centrifugelor. I. Tambure cilindrice nerigidizate, cu funduri şi capace plane, pentru sedimentare 1138

A. CARACULACU, I. BEŞTIUC, S. IDRICEANU şi V. POPESCU
Metodă spectrofotometrică în UV pentru determinarea cantitativă a 4,4′-dinitrodibenzilului şi a 4,4′-dinitrostilbenului din amestecuri 1146

N. C. NEAGOE, D. COSTĂCHESCU, A. SCROBOHACI şi M. RAICU
Analiza fosforului şi potasiului din îngrăşămintele complexe prin spectrometrie de emisie fluorescentă a razelor X 1150

SCURTE COMUNICĂRI

O. LANDAUER, D. GEANĂ şi O. IULIAN
Efectul erorilor entalpiilor libere standard de formare asupra compoziţiei de echilibru chimic 1154

A. PAVEL
Sigmatarea oţelurilor şi sudurilor în condiţiile componentelor tubulare ale cuptoarelor petrochimice 1155

ACTUALITATEA ŞTIINŢIFICĂ

M. STRĂJESCU, S. JELERIU, M. VICOL, F. MĂRGINEANU şi M. VOLOSNIC
Fixarea reductivă, abiotică a azotului molecular. IV 1156

Brevete 1098, 1112, 1120, 1153 ● Cronică 1093, 1094, 1102 ● Documentare 1171 ● Noutăţi pe meridiane 1163 ● Recenzii 1108, 1115, 1124, 1129 ● Index alfabetic pe autori 1180 ● Index alfabetic pe subiecte 1182

Coperta: Combinatul de Îngrăşăminte Chimice, Turnu—Măgurele, Vedere parţială.

CONTENTS

The Congress of Science and Training 1080

Address of Academician Doctor Engineer Elena Ceaușescu at the Closing of the Congress Proceedings 1083

M. FLORESCU
The Chemical Technology in the Contemporary Tehnico-scient'fic Revolution 1089

I. MUJA, N. MĂRCULESCU, F. OBOGEANU, M. ENACHE
1,4-Di(trichloromethyl)benzene. Properties and Applications 1095

D. ZĂVOIANU, I. CIOCĂZANU, S. MOGA-GHEORGHE, O. CUZA, R. ZĂVOIANU
Structure and Reactivity of Nitrils. Combustion and Formation Heat of Some Alpha, beta-unsaturated Nitrils Derived from *p*-chlorophenylacetonitrile Benzilidene 1099

V. DOBRESCU, G. ANDREI, S. PIȚĂ, A. CÎMPEANU, V. CONSTANTINESCU, C. ANDREI, M. POPESCU, E. ANTON
Zeolitic Type Antiblocking Agents for Polyethylene 1103

C. SĂNDULESCU, R. GIURCĂ, E. GHERGHEAȚĂ, M. ARSENE
Obtaining of Preparates with Catalasic Activity of Microbial Origin. II. Catalase Extraction by Enzymatic Lize 1109

M. DINU
Influence of Alcaline Chlorides on the Adsorption of Cobalt and Copper on Ions Exchanging Resins 1113

L. STĂNESCU, E. BURZO, L. POP-TARĂU, V. TEODORESCU, M. CHIPARĂ
Solid Solutions Based on V_2O_5. IV. The V_2O_5—BeO System 1116

P. ONU, D. GÂNJU
Preparation of Synthetic Mordenite 1121

C. LEONTE, A. TALABĂ, N. AELENEI, R. SMOCOT
Properties of Real Solutions of Fluorosilicic Acid 1125

I. SANDU, N. AELENEI, N. CALU, M. LUPUȚIU
Influence of Some Immobilization Insertions on the Properties of the Ionic Conductor from Dry Galvanic Cells 1130

O. FLOAREA, C. FLUIERAȘU, M. MIHAI
Two Dimensions Mathematical Model of Mass Transfer in Stationary Regime from a Spherical Droplet to a Liquid with Viscous Flow. II 1134

R. IATAN, E. STOICAN, N. BOTEA, C. HRISTESCU
Calculus and Construction of Cylindrical Drums. I. Cylindrical Nonrigid Drums with Flat Bottoms and Lids, for Sedimentation 1138

A. CARACULACU, I. BEȘTIUC, S. IDRICEANU, V. POPESCU
Spectrophotometric Method in UV for the Quantitative Determination of 4,4'-dinitrodibenzile and of 4,4'-dinitrostilbene from Mixtures 1146

N. C. NEAGOE, D. COSTĂCHESCU, A. SCROBOHACI, M. RAICU
Analysis of Phosphorus and Potassium from Complex Fertilizers by X Rays Fluorescent Emission Spectrometry 1150

BRIEF REPORTS

O. LANDAUER, D. GEANĂ, O. IULIAN
Effect of Free Standard Entalpies Errors of Forming on the Chemical Equilibrium Composition 1154

A. PAVEL
Sigmatation of Steels and Weldings under the Conditions of the Tubular Components of the Petrochemical Ovens 1155

PROGRESS REPORTS

M. STRĂJESCU, S. JELERIU, M. VICOL, F. MĂRGINEANU, M. VOLOSNIC
Abiotic Reductive Fixation of Molecular Nitrogen. IV 1156

The persons interested in getting in touch with the authors are invited to address to:
Revista de Chimie, R—77131, București, Calea Plevnei, nr. 139, C.P. 12—202, România
Cover: Chemical Fertilizers Plant Turnu — Măgurele. Partial View

СОДЕРЖАНИЕ

Съезд науки и образования 1080

Речь товарища академика доктора инженера Елена Чаушеску при закрытии работ Съезда 1083

М. ФЛОРЕСКУ
Химическая технология в современной научно-технической революции 1089

И. МУЖА, Н. МЭРКУЛЕСКУ, Ф. ОБОДЖЕАНУ, М. ЕНАКЕ
1,4-Ди(трихлорметил)бензен. Свойства и применение 1095

Д. ЗЭВОЯНУ, И. ЧОКЭЗАНУ, С. МОГА-ГЕОРГЕ, О. КУЗА, Р. ЗЭВОЯНУ
Структура и реактивность нитрилов. Теплота сгорания и образования некоторых альфа, бета-ненасыщенных нитрилов, производных от бензилиден-р-хлорфенилацетонитрила 1099

В. ДОБРЕСКУ, Г. АНДРЕЙ, С. ПИЦЭ, А. КЫМПЕАНУ, В. КОНСТАНТИНЕСКУ, К. АНДРЕЙ, М. ПОПЕСКУ, Е. АНТОН
Реактивы антиблокирования усолитного типа для полиэтилена 1103

К. СЭНДУЛЕСКУ, Р. ДЖУРКЭ, Е. ГЕРГЕАЦЭ, М. АРСЕНЕ
Получение препаратов микробного происхождения с каталазной активностью. II. Изучение экстракции каталазы энзиматическим лизом 1109

М. ДИНУ
Влияние добавок хлоридов щелочных металлов на адсорбцию кобальта и меди ионообменными смолами 1113

Л. СТЭНЕСКУ, Е. БУРЗО, Л. ПОП-ТАРЭУ, В. ТЕОДОРЕСКУ, М. КИПАРЭ
Твердые растворы на основе V_2O_5. VI. Система V_2O_5—BeO 1116

П. ОНУ, Д. ГЫНЖУ
Получение синтетического морденита 1121

К. ЛЕОНТЕ, А. ТАЛАБЭ, Н. АЕЛЕНЕЙ, Р. СМОКОТ
Свойства реальных растворов фторокремниевой кислоты 1125

И. САНДУ, Н. АЕЛЕНЕЙ, Н. КАЛУ, М. ЛУПУЦИУ
Влияние некоторых включений иммобилизации на свойства ионного проводника в сухих гальванических баттареях 1130

О. ФЛОАРЯ, К. ФЛУЕРАШУ, М. МИХАЙ
Двухразмерная математическая модель массопередачи в стационарном режиме от сферической капли к жидкости при вязком течении. II 1134

Р. ЙАТАН, Е. СТОЙКАН, Н. БОТЯ, К. ХРИСТЕСКУ
Расчёт и конструкция барабанов центрифуг. I. Цилиндрические барабаны без элементов придавания жесткости, с плоским дном и крышкой, для остаивания 1138

А. КАРАКУЛАКУ, И. БЕШТЮК, С. ИДРИЧАНУ, В.ПОПЕСКУ
УФ спектрофотометрический метод количественного определения 4,4'-динитродибензила и 4,4'-динитростильбена из смесей 1146

Н. К. НЯГОЕ, Д. КОСТЭКЕСКУ, А. СКРОБОХАЧ, М. РАЙКУ
Анализ фосфора и калия в комилексных удобрениях методом спектрометрии флюоресцентного испускания рентгеновских лучей 1150

КРАТКИЕ СООБЩЕНИЯ

О. ЛАНДАУЕР, Д. ДЖЕАНЭ, О. ЮЛЬЯН
Эффект ошибок стандартных свободных энтальпий образования на состав при химическом равновесии 1154

А. ПАВЕЛ,
Сигматация сталей и шов в условиях трубчатых составляющих нефтехимических печей 1155

НАУЧНАЯ АКТУАЛЬНОСТЬ

М. СТРЭЖЕСКУ, С. ЖЕЛЕРИУ, М. ВИКОЛ, Ф. МЭРДЖИНЯНУ, М. ВОЛОСНИК
Восстановительное абиотическое фиксирование молекулярного азота. IV 1156

Желающие вступить в переписку с авторами могут обратиться по следующему адресу:
Revista de Chimie, R—77131, București, Calea Plevnei nr. 139, C.P. 12—202, România
Обложка: Комбинат химических удобрений Турну — Мэгуреле. Частичный вид

INHALT

Der Kongress der Wissenschaft und des Unterrichts 1080

Rede der Genossin Akademiemitglied Doktor Ingenieur Elena Ceaușescu beim Abschluss der Kongressarbeiten 1083

M. FLORESCU

Die chemische Technologie in der gegenwärtigen technisch-wissenschaftlichen Revolution 1089

I. MUJA, N. MĂRCULESCU, F. OBOGEANU, M. ENACHE

1,4-Di(trichlormethyl)benzol. Eigenschaften und Anwendungen 1095

D. ZĂVOIANU, I. CIOCĂZANU, S. MOGA-GHEORGHE, O. CUZA, R. ZĂVOIANU

Struktur und Reaktivität der Nitrile. Brenn- und Bildungswärme einiger ungesättigter von dem Benzyliden-*p*-chlorphenylacetonitril anfallender alpha-beta-Nitrile 1099

V. DOBRESCU, G. ANDRE , S. PIȚĂ, A. CÎMPEANU, V. CONSTANTINESCU, C. ANDREI, M. POPESCU, E. ANTON

Antiblockierungsmittel vom zeolithischen Typ für Polyäthylen 1103

C. SĂNDULESCU, R. GIURCĂ, E. GHERGHEAȚĂ, M. ARSENE

Herstellung der Präparate mit katalasischer Wirkung mikrobieller Herkunft. II. Katalaseextraktion durch enzymatische Lyse 1109

M. DINU

Einfluss der Chloralkalizusätze auf die Adsorption des Kobalts und des Kupfers auf Ionenaustauschharze 1113

L. STĂNESCU, E. BURZO, L. POP-TARĂU, V. TEODORESCU, M. CHIPARĂ

Feste Lösungen auf Basis von V_2O_5. IV. Das System V_2O_5 — BeO 1116

P. ONU, D. GÂNJU

Herstellung des künstlichen Mordenits 1121

C. LEONTE, A. TALABĂ, N. AELENEI, R. SMOCOT

Eigenschaften der reälen Fluorkieselsäure-Lösungen 1125

I. SANDU, N. AELENEI, N. CALU, M. LUPUȚIU

Einfluss einiger Immobilisierungseinlagen auf die Eigenschaften des Ionenleiters aus trocknen galvanischen Batterien 1130

O. FLOAREA, C. FLUIERAȘU, M. MIHAI

Mathematisches bidimensionales Modell für Massenübertragung im stationären Zustand von einem sphärischen Tropfen zu einer Flüssigkeit in viskoser Strömung. II 1134

R. IATAN, E. STOICAN, N. BOTEA, C. HRISTESCU

Rechnung und Bau der Schleudertrommel. I. Zylindrische nichtversteifte Trommel mit flachen Boden und Decken für Ablagerungen 1138

A. CARACULACU, I. BEȘTIUC, S. IDRICEANU, V. POPESCU

UV-Spektrophotometrische Methode zur quantitativen Bestimmung des 4,4'-Dinitrodibenzyls und des 4,4'-Dinitrostilbens aus den Mischungen 1146

N. C. NEAGOE, D. COSTĂCHESCU, A. SCROBOHACI, M. RAICU

Analyse des Phosphors und des Kaliums aus den komplexen Düngemitteln durch Fluoreszenzemissionsspektrometrie der X-Strahlen 1150

KURZBERICHTE

O. LANDAUER, D. GEANĂ, O. IULIAN

Wirkung der Fehler der freien Standardbildungsenthalpien auf die chemische Gleichgewichtszusammensetzung 1154

A. PAVEL

Sigmatierung der Stähle und der Nähte in den Bedingungen der rohrförmigen Komponenten der petrochemischen Öfen1155

WISSENSCHAFTLICHE AKTUALITÄT

M. STRĂJESCU, S. JELERIU, M. VICOL, F. MĂRGINEANU. M. VOLOSNIC

Reduktive abiotische Fixierung des molekularen Stickstoffs. IV 1156

Zwecks Kontaktaufnahme mit den Verfassern, wenden Sie sich bitte an: Revista de Chimie, R—77131, București, Calea Plevnei nr. 139, C.P. 12—202, România

Titelbild: Das Kombinat für chemische Düngemittel Turnu-Măgurele. Teilansicht

SOMMAIRE

Congrès de la science et de l'enseignement 1080

Discours de l'Academician Docteur Ingénieur Elena Ceaușescu à l'occasion de la clôture des travaux du Congrès 1083

M. FLORESCU

Technologie chimique dans la révolution tehnico-scientifique contemporaine 1089

I. MUJA, N. MĂRCULESCU, F. OBOGEANU, M. ENACHE

1,4-di(trichlorméthyle)benzène. Propriétés et utilisations 1095

D. ZĂVOIANU, I. CIOCĂZANU, S. MOGA-GHEORGHE, O. CUZA, R. ZĂVOIANU

Structure et réactivité des nitriles. Chaleur de combustion et de formation de quelques nitriles alpha-béta-nonsaturés, dérivés du benzylidène *p*-chlorphénylacétonitrile 1099

V. DOBRESCU, G. ANDREI, S. PIȚĂ, A. CIMPEANU, V. CONSTANTINESCU, C. ANDREI, M. POPESCU, E. ANTON

Agents d'antiblocage de type zéolithique pour polyéthylène 1103

C. SĂNDULESCU, R. GIURCĂ, E. GHERGHEAȚĂ, M. ARSENE

Obtention de quelques préparés à activité catalasyque d'origine microbienne. II. Extraction de la catalase par lyse enzymatique 1109

M. DINU

Influence des additions de chlorures alcalines sur l'adsorbtion du cobalt et du cuivre sur des résines échangeuses d'ions 1113

L. STĂNESCU, E. BURZO, L. POP-TARĂU, V. TEODORESCU, M. CHIPARĂ

Solutions solides à base de V_2O_5. IV. Système V_2O_5 — BeO 1116

P. ONU, D. GÂNJU

Obtention du mordénite synthétique 1121

C. LEONTE, A. TALABĂ, N. AELENEI, R. SMOCOT

Propriétés des solutions réelles d'acide fluorosilicique 1125

I. SANDU, N. AELENEI, N. CALU, M. LUPUȚIU

Influence de quelques insertions d'immobilisation sur les propriétés du conducteur ionique des batteries galvaniques séchées 1130

O. FLOAREA, C. FLUIERAȘU, M. MIHAI

Modèle mathématique bidimensionel du transfert de masse en régime stationnaire d'une goutte sphérique à un liquide en écoulement visqueux. II. 1134

R. IATAN, E. STOICAN, N. BOTEA, C. HRISTESCU

Calcul et construction des tambours des centrifugeuses. I. Tambours cylindriques nonrenforcés, à fonds et couvercles planes, pour la sédimentation 1138

A. CARACULACU, I. BEȘTIUC, S. IDRICEANU, V. POPESCU

Méthode spectrophotométrique en UV pour la détermination quantitative du 4,4'-dinitrostilbène et du 4,4'-dinitrostilbène des mélanges 1146

N. C. NEAGOE, D. COSTĂCHESCU, A. SCROBOHACI, M. RAICU

Analyse du phosphore et du potassium des engrais complexes par spectrométrie d'émission fluorescente des rayons 1150

BRÈVES COMMUNICATIONS

O. LANDAUER, D. GEANĂ, O. IULIAN

Effets des erreurs des enthalpies libres standard de formation sur la composition d'équilibre chimique 1154

A. PAVEL

Sigmatation des aciers et des soudures en conditions des composants tubulaires des fours pétrochimiques 1155

ACTUALITÉ SCIENTIFIQUE

M. STRĂJESCU, S. JELERIU, M. VICOL, F. MĂRGINEANU. M. VOLOSNIC

Fixation réductive abiotique de l'azote moléculaire. IV 1156

Les personnes désirant se mettre en contact avec les auteurs sont invitées à s'adresser à:
Revista de Chimie, R—77131, București, Calea Plevnei nr. 139, C.P. România

Couverture: Combinat d'Engrais Chimiques Turnu-Măgurele Vue partielle

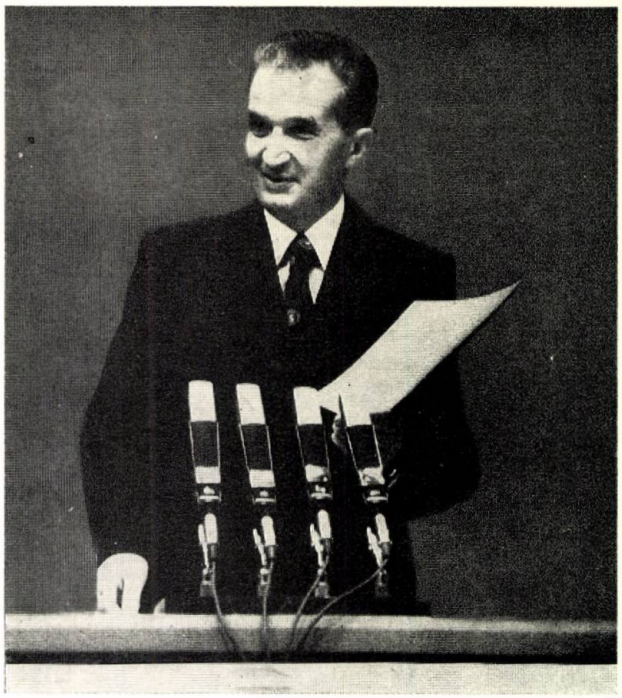
Congresul științei și învățământului

Cel dintîi Congres al științei și învățământului, organizat din inițiativa și cu activa contribuție a secretarului general al partidului, președintele României, tovarășul Nicolae Ceaușescu, se înscrie ca un eveniment de mare însemnătate în viața social-politică a patriei. Lucrările acestui larg și reprezentativ forum democratic, la care au participat peste 4 500 de delegați și invitați, au marcat un moment cu profunde semnificații pentru activitatea consacrată înfăptuirii mobilizatoarelor obiective stabilite de Congresul al XIII-lea al Partidului Comunist Român. Întreaga desfășurare a congresului a dat expresie elocventă preocupării constante pe care partidul, secretarul său general o acordă rolului științei și învățământului în dezvoltarea accelerată a societății noastre socialiste.

Ampla cuvîntare pe care secretarul general al partidului a rostit-o în fața înaltului forum democratic a trezit puternice ecouri în rîndurile participanților la congres, ale întregului nostru popor. Știința și învățămîntul au acum în față un amplu și însuflețitor program de muncă, de activitate revoluționară. Un program ce reliefează cu pregnanță forța ideilor novatoare proprii gîndirii social-politice a secretarului general al partidului, concepțiile sale înaintate despre rolul științei și învățămîntului în etapa actuală, despre marile răspunderi ce revin cercetătorilor științifici, profesorilor și învățătorilor, elevilor și studenților în edificarea societății socialiste multilateral dezvoltate și înaintarea României spre comunism. S-a evidențiat încă o dată, în cuprinsul cuvîntării, preocuparea statornică a secretarului general al partidului pentru fundamentarea într-o concepție originală, profund științifică a liniilor care direcționează progresul multilateral al țării, a coordonatelor economico-sociale ale României în prezent și în viitor. Din această perspectivă pornindu-se de la cele mai avansate realizări pe plan mondial, sînt trasate direcțiile creșterii în continuare a rolului științei, tehnologiei și învățămîntului în dezvoltarea întregii noastre societăți.

De asemenea, de mare însemnătate pentru activitatea de viitor sînt concluziile cuprinse în cuvîntarea pe care tovarășa academician doctor inginer Elena Ceaușescu a rostit-o la încheierea lucrărilor Congresului științei și învățămîntului. Sînt trasate, în cuprinsul cuvîntării, direcțiile de gîndire revoluționară și de acțiune concretă în vederea creșterii și mai puternice a rolului științei și învățămîntului în dezvoltarea generală a țării, în întreaga operă de construcție socialistă din patria noastră.

În opera de edificare a noii societăți, știința și învățămîntul au dobîndit un rol dintre cele mai importante. „Se poate afirma, a arătat tovarășul Nicolae Ceaușescu, că nu există domeniu de activitate în care să nu se fi introdus în producție rezultatele cercetării și noii tehnologii". În același timp a



„Atît în domeniul cercetării științifice, cît și al învățămîntului dispunem de tot ce este necesar, avem o puternică bază materială, tehnică; dar, mai presus de toate, avem minunați cercetători, oameni de știință și savanți, minunate cadre didactice, care reprezintă suprema garanție că vom realiza în cele mai bune condiții programele de cercetare și de pregătire a cadrelor, că cercetarea și învățămîntul vor ocupa un loc tot mai important în dezvoltarea socialistă și comunistă a României!"

NICOLAE CEAUȘESCU

(Din cuvîntarea rostită la Congresul științei și învățămîntului)

subliniat secretarul general al partidului, învățămîntul de toate gradele „a asigurat ridicarea generală a cunoștințelor întregului tineret, pregătirea forței de muncă calificate și a cadrelor de specialitate pentru toate sectoarele de activitate". Dar rolul științei, al învățămîntului va fi și mai mare și mai important în noua etapă deschisă de Congresul al XIII-lea. Această idee constituie axul central al întregii cuvîntări pe care tovarășul Nicolae Ceaușescu a rostit-o în fața Congresului științei și învățămîntului.

România va trece, pînă în anul 1990, de la stadiul de țară în curs de dezvoltare la un stadiu superior, de țară mediu dezvoltată. Iar în anul 2000 va deveni țară socialistă multilateral dezvoltată. Vor fi asigurate astfel condițiile pentru afirmarea cu putere a principiilor comuniste de muncă și de viață. Acest

drum impetuos al României spre viitor, într-un moment în care se desfășoară, pe plan mondial, o nouă revoluție tehnico-științifică, implică măsuri complexe pentru o puternică intensificare a activității de cercetare științifică, de pregătire a cadrelor. Viața, istoria arată că fără să-și asigure specialiștii necesari și fără să dezvolte știința, nici o țară în nici o etapă, nu a reușit să se înscrie pe coordonatele progresului. De mai multe secole, dar în mod deosebit de la sfîrșitul veacului al XVIII-lea, odată cu declanșarea revoluției industriale, știința și învățămîntul s-au asociat în mod fundamental oricăror programe de dezvoltare economico-socială. Cu atît mai mult în actuala etapă, asigurarea unui raport optim între dezvoltare, știință și învățămînt devine o necesitate stringentă în viața oricărei țări și partidul nostru, secretarul său general cheamă întregul popor să înțeleagă această cerință, să acționeze cu fermitate ca ea să fie îndeplinită în societatea noastră socialistă.

Noua etapă deschisă de Congresul al XIII-lea presupune angajarea deplină a cercetării științifice în realizarea viitorului plan cincinal și a perspectivelor pînă în anul 2000. Așa cum a subliniat tovarășul Nicolae Ceaușescu, cerința ca pînă în 1990 produsele industriei românești să fie la nivelul celor mai bune realizări pe planul mondial, iar în unele domenii să depășească acest nivel va putea fi îndeplinită numai prin intensificarea activității de creație științifică. De aici, în primul rînd, se desprinde imperativul organizării întregii vieți economico-sociale din patria noastră pe baza celor mai noi cuceriri ale științei și tehnicii, ale cunoașterii umane în general.

Cercetării științifice i se conferă, în actuala etapă, așa cum a arătat tovarășul Nicolae Ceaușescu, un rol principal în perfecționarea și buna funcționare a sistemului național energetic; în dezvoltarea bazei proprii de materii prime și materiale; în realizarea de noi mașini și utilaje multifuncționale, cu grad înalt de automatizare, care să asigure reducerea consumurilor energetice și de materii prime; în înfăptuirea programului de automatizare, electronizare și robotizare a producției. Totodată, îi sporesc sarcinile în agricultură, unde i se cere să-și aducă o contribuție deosebită la creșterea potențialului productiv al pămîntului, la crearea de noi soiuri și semințe de plante de mare productivitate, rezistente la ger și secetă, de noi rase superioare de animale. Atribuții de cea mai mare importanță îi revin cercetării științifice și în creșterea eficienței economice, a rentabilității, în aplicarea noului mecanism economico-financiar, în perfecționarea întregii activități de conducere și planificare economico-socială.

Secretarul general al partidului s-a referit pe larg, în cuvîntarea sa, la strategia muncii științifice. Din această perspectivă, a evidențiat necesitatea unei strînse împletiri a cercetărilor aplicative cu cercetarea științifică fundamentală. În aceeași ordine de idei, se înscrie sublinierea unei cerințe aflate în fața științelor sociale, de a aprofunda noile fenomene economice și sociale, de a sesiza noile legități care apar în dezvoltarea societății. Tovarășul Nicolae Ceaușescu a relevat adevărul că „socialismul științific nu a dat răspunsuri problemelor o dată pentru totdeauna", ceea ce impune o activitate continuă spre a fi sesizate la timp noile fenomene economice, pentru a se acționa în deplină concordanță cu realitatea, cu viața.

În ceea ce privește rolul școlii, al instituțiilor de învățămînt de toate gradele în înfăptuirea hotărîrilor Congresului al XIII-lea, secretarul general al partidului a arătat că socialismul construindu-se cu

oamenii și pentru oameni trebuie făcut totul „pentru ridicarea continuă a pregătirii lor profesionale și tehnice, a nivelului general de conștiință revoluționară, socialistă". Așadar, se impune să fie întărită legătura indisolubilă a științei cu învățămîntul și producția; să se asigure, în școlile de toate gradele, educarea tineretului în spiritul dragostei față de muncă; să se acționeze stăruitor pentru formarea omului nou, cu înaltă conștiință revoluționară. Se impune, pe planul educației revoluționare din școli și facultăți, înarmarea tineretului nu numai cu teze generale despre socialism și comunism, dar și cu noi cuceriri ale științei în toate domeniile. Pentru că, așa cum a arătat tovarășul Nicolae Ceaușescu, „numai un asemenea tineret și numai asemenea oameni pot fi cu adevărat comuniști, pot asigura victoria comunismului în țara noastră".

Marea răspundere ce revine învățămîntului, cadrelor didactice, organizațiilor de tineret din școli și facultăți, de a forma tineri capabili să stăpînească și să dezvolte tehnica modernă, să se integreze cu bune rezultate în munca întregului popor se împletește strîns cu îndatorirea fundamentală de a contribui activ la cultivarea trăsăturilor unor cetățeni demni și de nădejde al României socialiste. Menirea umanistă a școlii se afirmă, în principal, prin aportul la dezvoltarea conștiinței revoluționare și patriotice a elevilor și studenților, la cultivarea pasiunii pentru știință și tehnică, pentru cunoaștere în general, a respectului față de muncă.

Participanții la dezbaterile din cadrul congresului, atît în plen, cît și pe secțiuni, au subliniat cu tărie adevărul că știința și învățămîntul din patria noastră dispun de condiții materiale dintre cele mai bune, de tot ce este necesar pentru ca, așa cum a cerut secretarul general al partidului, să-și sporească substanțial contribuția la dezvoltarea generală a patriei, la ridicarea bunăstării materiale și spirituale a întregului popor. Lucrările congresului au relevat faptul că aceste condiții au fost asigurate în cei 20 de ani ai „Epocii Ceaușescu", perioadă în care patria noastră a pornit pe calea făuririi unui nou destin.

Participanții la congres au adus un fierbinte omagiu tovarășului Nicolae Ceaușescu, ctitorul României noi, socialiste, datorită căruia, o dată cu dezvoltarea în ritmuri înalte a forțelor de producție, s-a înfăptuit avîntul fără precedent al științei românești, al învățămîntului de toate gradele, s-a trecut la întegrarea școlii cu cercetarea și producția. S-a dat vibrantă expresie, în cadrul lucrărilor congresului, recunoștinței profunde față de secretarul general al partidului, pentru faptul că după Congresul al IX-lea științei și învățămîntului li s-a conferit cel mai generos statut social acordat acestor domenii în întreaga istorie a României. Și pentru faptul că, în același timp, statutul de om de știință și de cadru didactic a dobîndit demnitatea celor mai înalte răspunderi, a implicării directe în asigurarea progresului economico-social al patriei.

Participanții la congres au dat expresie sentimentelor de aleasă stimă și prețuire față de tovarășa academician doctor inginer Elena Ceaușescu, pentru laborioasa activitate consacrată creșterii fără încetare a aportului științei românești, învățămîntului și culturii la realizarea marilor obiective ale construcției socialiste; pentru contribuția deosebită pe care o aduce la dezvoltarea științei românești, la afirmarea ei tot mai puternică în lume.

Cerințele subliniate de tovarășul Nicolae Ceaușescu, genialul conducător al partidului nostru comunist, al poporului român, în a cărui concepție, așa cum s-a subliniat în cadrul dezbaterilor, progresul patriei, fericirea, libertatea și demnitatea poporului, dreptul la pace într-o lume mai dreaptă și mai bună nu pot fi decît rodul cunoașterii, al promovării științei și învățămîntului, al muncii și luptei revoluționare, se regăsesc în importante hotărîri, în cutezătoare programe adoptate de congres. Semnificativ în acest sens, este faptul că documentele înaltului forum democratic cuprind măsuri menite să asigure valorificarea deplină a potențialului de creație și cercetare de care dispune țara, continua perfecționare a învățămîntului, lărgirea orizontului de cunoaștere tehnico-științifică și de cultură generală al viitorilor specialiști. O însemnătate deosebit de mare o are crearea unui organism unitar — Consiliul Național al Științei și Învățămîntului — al cărui scop este să asigure realizarea în condiții superioare a strategiei de corelare strînsă a cercetării și învățămîntului cu producția. Desemnarea, în funcția de Președinte al Consiliului Național al Științei și Învățămîntului a tovarășei academician doctor inginer Elena Ceaușescu, membru al Comitetului Politic Executiv al C.C. al P.C.R., prim viceprim-ministru al guvernului, reprezintă, așa cum s-a subliniat în cadrul dezbaterilor congresului, chezășia sigură a înfăptuirii, la nivelul celor mai înalte exigențe, a sarcinilor ce revin acestui important domeniu de activitate.

Într-o atmosferă de vibrantă însuflețire patriotică, de înaltă responsabilitate, participanții la Congresul științei și învățămîntului au adoptat textul unei însuflețitoare telegrame adresate secretarului general al partidului, președintele țării, tovarășul Nicolae Ceaușescu. Sînt reafirmate, în cuprinsul telegramei, sentimentele de nețărmurită dragoste și fierbinte recunoștință pe care, asemenea întregului popor, toți cei ce muncesc în domeniul științei și învățămîntului le nutresc față de secretarul general al partidului, pentru rolul său determinant în ridicarea cercetării științifice la nivelul înaltelor răspunderi ce-i revin ca forță nemijlocită de producție. Pentru ridicarea școlii românești la condiția de principal factor de cultură și civilizație în societatea noastră socialistă. Pentru strategia cutezătoare a participării active a științei și învățămîntului la dezvoltarea multilaterală a patriei. O dată cu aceste sublinieri, în telegramă se dă expresie, în numele tuturor participanților la congres, al tuturor oamenilor muncii din domeniul științei și învățămîntului, angajamentului lor ferm de a acționa cu toată hotărîrea, în spiritul indicațiilor formulate în cuvîntarea secretarului general al partidului, pentru îndeplinirea exemplară a tuturor obiectivelor și programelor de viitor.

Cuvîntarea tovarășei academician doctor inginer Elena Ceaușescu la încheierea lucrărilor Congresului

Stimați tovarăși,

Lucrările Congresului științei și învățămîntului se încheie într-o atmosferă de puternic entuziasm și angajare patriotică, într-un spirit de deplină unitate în jurul partidului, al secretarului său general, cu hotărîrea fermă a participanților la Congres, a tuturor oamenilor muncii din cercetare și învățămînt de a face totul pentru îndeplinirea în cele mai bune condițiuni a marilor sarcini și răspunderi care le revin în cadrul procesului revoluționar de dezvoltare a forțelor de producție și promovare a progresului tehnico-științific în întreaga viață economică și socială a țării.

Dezbaterile care au avut loc în cadrul Congresului au demonstrat caracterul larg democratic al acestui important forum al științei și învățămîntului, au ilustrat încă o dată, cu putere, marea superioritate a democrației noastre muncitorești — revoluționare, care creează condiții minunate pentru participarea activă, nemijlocită a oamenilor muncii la conducerea tuturor domeniilor de activitate, a întregii societăți.

În cadrul dezbaterilor a fost analizată pe larg, în spirit critic și autocritic, activitatea desfășurată în aceste sectoare, s-au formulat numeroase propuneri privind creșterea și mai puternică a rolului și contribuției științei și învățămîntului la dezvoltarea generală a țării, la întreaga operă de construcție socialistă din patria noastră.

Se poate aprecia că atît dezbaterile care au avut loc, cît și documentele adoptate în unanimitate de Congres, exprimă voința și hotărîrea oamenilor de știință și din învățămînt de a acționa cu toată fermitatea pentru înfăptuirea politicii partidului, a indicațiilor și orientărilor cuprinse în cuvîntarea secretarului general al partidului, pentru realizarea neabătută a tuturor sarcinilor ce le revin din hotărîrile Congresului al XIII-lea al partidului, a Programului de făurire a societății socialiste multilateral dezvoltate și înaintare a României spre comunism.

Așa cum s-a subliniat și în cadrul Congresului, putem privi cu îndreptățită mîndrie marile realizări pe care poporul nostru, sub conducerea partidului, le-a obținut în anii construcției socialiste — inclusiv

în cincinalul 1981—1985 — în dezvoltarea industriei, agriculturii, în toate domeniile vieții economice și sociale, în ridicarea nivelului de trai material și spiritual al întregii națiuni. Împreună cu întregul nostru popor, oamenii din cercetarea științifică și din învățămînt au adus o contribuție importantă la aceste realizări, la tot ceea ce poporul nostru a înfăptuit și înfăptuiește pe pămîntul patriei, pentru progresul și înălțarea României socialiste, pentru bunăstarea și fericirea întregii națiuni.

Fără îndoială că rezultatele din cincinalul pe care îl încheiem, ar fi fost și mai însemnate dacă toate programele de cercetare și introducere a progresului tehnic s-ar fi realizat în întregime, dacă s-ar fi asigurat aplicarea mai operativă în producție a rezultatelor cercetărilor. Este necesar, de aceea, ca, în spiritul dezbaterilor din Congres, să se treacă cu hotărîre la măsuri concrete pentru lichidarea lipsu-

rilor care s-au manifestat și pentru ridicarea la un nivel tot mai înalt a întregii activități din aceste importante sectoare ale construcției socialiste din patria noastră.

Noul cincinal, 1986—1990, asigură, prin prevederile sale, continuarea dezvoltării forțelor de producție, a industriei și agriculturii, a tuturor ramurilor economiei naționale, realizarea unei noi calități a muncii și vieții întregului nostru popor. Înfăptuirea în bune condițiuni a obiectivelor și sarcinilor cincinalului — care vor asigura dezvoltarea într-o etapă nouă, superioară a societății noastre socialiste — cere unirea tot mai strînsă a forțelor întregului popor, mobilizarea largă a energiilor creatoare ale tuturor oamenilor muncii, din toate sectoarele de activitate. În acest cadru, sarcini și răspunderi deosebit de mari revin oamenilor muncii din cercetarea științifică și învățămînt, chemați să contribuie, prin întreaga lor activitate, la realizarea în bune condițiuni a prevederilor planului de dezvoltare economică și socială a țării în noul cincinal și, în perspectivă, pînă în anul 2000.

Unul din obiectivele principale ale dezvoltării noastre economice în perioada următoare îl constituie realizarea programului de dezvoltare a energiei, de sporire și punere deplină în valoare a potențialului energetic național. În această direcție, cercetarea științifică trebuie să aducă o contribuție importantă, prin elaborarea de noi soluții și tehnologii care să asigure sporirea randamentelor centralelor electrice pe cărbune și hidro, să grăbească punerea în funcțiune a centralelor nucleare, intensificînd, în același timp, studiile pentru trecerea la noile generații de reactori, inclusiv cu neutroni rapizi. O contribuție însemnată trebuie să aducă cercetarea la perfecționarea tehnologiilor pentru utilizarea surselor neconvenționale de energie, precum și la descoperirea și folosirea de noi resurse energetice.

Odată cu creșterea producției de energie, cercetarea trebuie să elaboreze cele mai raționale norme de consum energetic, să contribuie la perfecționarea instalațiilor de recuperare și refolosire, la înlocuirea tehnologiilor mari consumatoare de energie, încît să se asigure, pe această cale, reducerea consumului de energie și combustibil cu cel puțin 20 la sută.

În vederea realizării în bune condițiuni a programului privind dezvoltarea bazei de materii prime trebuie să se pună un accent deosebit pe elaborarea de soluții și tehnologii care să asigure înfăptuirea integrală a prevederilor programului geologic, în scopul descoperirii și valorificării de noi resurse de materii prime și energetice, urmărindu-se ca volumul noilor rezerve să depășească extracția planificată în viitorul cincinal. Vor trebui extinse prospecțiunile pentru descoperirea de noi rezerve de hidrocarburi, de zăcăminte de cărbuni, de minereuri feroase și metale neferoase, precum și de substanțe nemetalifere.

De asemenea, cercetarea științifică trebuie să contribuie activ la înfăptuirea în bune condițiuni a programelor de valorificare superioară a materiilor prime și materialelor, de realizare a noi materiale și tehnologii cu caracteristici superioare și de ridicare a parametrilor tehnici și calitativi ai produselor. Astfel, în metalurgie este necesar să fie lărgite și mai mult cercetările pentru perfecționarea tehnologiilor de elaborarea oțelurilor speciale și asigurarea unui coeficient de scoatere în producție de laminate de peste 90 la sută. Vor trebuie extinse cercetările pentru asimilarea de noi produse, sortimente și mărci de oțeluri tipizate, necesare industriei de vîrf și altor ramuri ale economiei naționale. Totodată, vor trebui intensificate cercetările pentru realizarea producției de cocs cu folosirea într-un procent mai mare a cărbunilor slab cocsificabili sau necocsificabili, precum și pentru valorificarea minereurilor de fier și mangan mai sărace în substanțe utile.

În chimie, trebuie perfecționate tehnologiile existente și elaborate noi tehnologii care să ducă la creșterea gradului de valorificare a țițeiului, gazului metan și gazelor de sondă, la chimizarea cărbunilor și gudroanelor de cocserie, la obținerea de hidrocarburi chimizabile din biomasă și alte surse nepetroliere. Este necesar, totodată, să fie dezvoltate cercetările pentru realizarea de noi sortimente superioare de materiale plastice, cauciucuri, fire sintetice, medicamente, coloranți, catalizatori, și alte produse ale chimiei de sinteză fină. În același timp, cercetarea trebuie să acționeze cu mai multă hotărîre în direcția modernizării și perfecționării tehnologiilor din industria chimică anorganică, a îngrășămintelor și metalurgiei neferoase, în scopul reducerii consumurilor de energie și materii prime, precum și al creșterii gradului de extracție a substanțelor utile.

În construcția de mașini — care are un rol important în introducerea tehnicii noi și modernizarea forțelor de producție — cercetarea va trebui să pună un accent deosebit pe realizarea de mașini, utilaje, echipamente, instalații și linii tehnologice cu performanțe ridicate de mare productivitate. Se impune să fie dezvoltată cercetarea în domeniul producției de mașini-unelte cu comandă numerică, să se înfăptuiască întocmai prevederile programului de dezvoltare a microelectronicii, a tehnicii de calcul, mecanicii fine și optice, de realizare a unei

game largi de echipamente de automatizare complexă.

În toate ramurile industriale — precum și în construcții și transporturi — cercetarea trebuie să contribuie nemijlocit la înfăptuirea indicilor cantitativi și calitativi ai planului cincinal, la promovarea susținută a progresului tehnic și creșterea productivității muncii în întreaga economie. Potrivit prevederilor planului unic de dezvoltare economico-socială pe perioada 1986—1990, va trebui ca, pe seama progresului tehnic, în noul cincinal să se asigure circa 55 la sută din sporul planificat al productivității muncii.

Este necesar, de asemenea, ca cercetarea să-și sporească aportul la realizarea în bune condițiuni a prevederilor din programul de introducere a progresului tehnic, de înnoire și modernizare a produselor și ridicare a nivelului tehnic și calitativ al acestora, astfel încît cea mai mare parte a produselor pe care le realizează industria noastră socialistă să fie de un nivel tehnic ridicat, iar unele dintre ele chiar să devanseze nivelul calitativ al celor mai bune produse similare realizate pe plan mondial.

În toate ramurile se impune să fie promovată mai ferm, în conformitate cu prevederile legii, activitatea de tipizare, standardizare și normare tehnică. Va trebui să se asigure limitarea la strictul necesar a numărului tipurilor de bază și precizarea domeniilor de folosință a acestora, realizarea produselor într-o concepție modulară, unificarea constructivă a elementelor și subansamblelor, a tuturor produselor, liniilor și instalațiilor tehnologice.

Noul cincinal prevede obiective și sarcini deosebit de importante în legătură cu dezvoltarea agriculturii și înfăptuirea noii revoluții agrare în țara noastră. În vederea obținerii unor producții sporite de cereale și plante tehnice vor trebui dezvoltate cercetările pentru crearea de noi soiuri și hibrizi de plante cu potențial de producție ridicat și rezistenți la intemperii. În horticultură se vor crea noi soiuri de mare productivitate, care să conțină cantități tot mai mari de substanțe nutritive. În zootehnie cercetarea va trebui să contribuie la ameliorarea genetică a raselor de animale și la crearea de noi specii care să asigure o producție sporită. De asemenea, va trebui intensificată cercetarea în vederea combaterii degradării solului, a sporirii fertilității și capacității sale productive.

Cercetarea trebuie să acorde o atenție deosebită problemelor legate de perfecționarea activității economice din industrie, agricultură, din toate ramurile economiei naționale. În acest scop, vor trebui intensificate studiile pentru promovarea de noi soluții în vederea unei mai bune organizări a muncii și a producției, a reducerii cheltuielilor de producție și a consumurilor materiale și energetice, a sporirii rentabilității și eficienței întregii activități economice.

De asemenea, vor trebui dezvoltate cercetările privind perfecționarea aplicării noului mecanism economico-financiar, a autoconducerii și autogestiunii muncitorești, a principiilor socialiste de muncă și de repartiție, a organizării planificării și conducerii activității economice.

În deplină concordanță cu prevederile planului de dezvoltare economică și socială a țării în perioada 1986—1990, cu realizările obținute în creșterea forțelor de producție, a avuției naționale, noul cincinal prevede un important program de ridicare a bunăstării materiale și spirituale a oamenilor muncii, a calității vieții întregului popor. Cercetarea va trebui să contribuie într-o măsură însemnată la realizarea acestui program, prin adîncirea studiilor în domeniul creșterii și diversificării producției bunurilor de consum destinate populației, al sănătății publice, al urbanizării și sistematizării localităților patriei, al combaterii poluării și asigurării calității mediului înconjurător.

Transpunerea în viață a obiectivelor și sarcinilor dezvoltării economico-sociale a țării în noul cincinal face necesară o nouă calitate a muncii și în domeniul cercetării științifice.

Înfăptuirea revoluției tehnico-științifice cere din partea oamenilor de știință spirit revoluționar, îndrăzneală și inițiativă.

Cercetarea impune în permanență dorința de a descoperi noi legități în natură, în lumea înconjurătoare, de a promova noi tehnologii care să situeze știința românească pe un loc cît mai de frunte în cadrul cunoașterii științifice mondiale.

De asemenea, trebuie dezvoltată și mai mult cercetarea fundamentală de perspectivă, în toate domeniile cunoașterii umane, pentru a deschide noi orizonturi cercetării aplicative și a spori aportul științei la progresul general al țării, la îmbogățirea tezaurului gîndirii științifice universale.

În realizarea Programului de cercetare și introducere a progresului tehnic pe perioada 1986—1990, sarcini deosebit de importante revin Consiliului pentru Știință și Tehnologie — care răspunde de coordonarea întregii cercetări și aplicarea ei în producție și care trebuie să urmărească sistematic cum se realizează programul de cercetare și introducere a progresului tehnic, să pună un accent mai mare pe creșterea operativității în abordarea de noi obiective

și teme de cercetare, corespunzător cerințelor sporite ale economiei, să asigure participarea efectivă a cercetătorilor și proiectanților la aplicarea noilor soluții pînă la atingerea parametrilor stabiliți și să asigure realizarea integrală a programelor privind cercetarea și dezvoltarea tehnologică.

Înfăptuirea obiectivelor de cercetare științifică și tehnică stabilite de Congresul al XIII-lea al partidului va avea profunde influențe pozitive asupra întregii dezvoltări economice și sociale, va contribui în mod hotărîtor la realizarea de noi progrese pe calea lichidării deosebirilor esențiale dintre munca fizică și intelectuală, la apropierea condițiilor de muncă și de viață de la sate de cele de la orașe, la înflorirea deplină a personalității umane, la ridicarea necontenită a nivelului de trai, material și spiritual, al poporului.

În cadrul Congresului au fost larg abordate problemele privind educația și învățămîntul. Se poate spune că dezbaterile au prilejuit o analiză aprofundată a activității desfășurate, a căilor și mijloacelor de îmbunătățire în continuare a muncii în aceste importante domenii de activitate.

Învățămîntul românesc reprezintă astăzi un sistem complex, închegat, de pregătire profesională, bazat pe o concepție unitară, științific fundamentată, în deplină concordanță cu cerințele de progres ale societății noastre. Prin organizare, cuprindere și conținut, prin așezarea lui pe temelii revoluționare, învățămîntul de toate gradele asigură necesarul de cadre pentru economia națională, precum și pentru toate celelalte domenii ale vieții sociale și culturale.

Așa cum s-a desprins și din dezbaterile Congresului, trebuie să folosim mai bine condițiile create învățămîntului, pentru ca el să-și poată îndeplini, cu rezultate tot mai bune, marile sarcini ce îi revin, să țină în permanență pasul cu schimbările determinate de desfășurarea revoluției tehnico-științifice în țara noastră.

Se impune, în primul rînd, să acordăm o atenție deosebită perfecționării permanente a conținutului și structurilor învățămîntului, prin introducerea a tot ceea ce este nou, înaintat în gîndirea și practica universală. Pornind de la această cerință în activitatea școlii este necesar să se acorde cea mai mare atenție însușirii cunoștințelor de bază din disciplinele fundamentale — matematica, fizica, chimia, biologia — precum și științelor sociale și altor discipline cu o puternică înrîurire educativă asupra tinerilor, cum sînt limba și literatura română, istoria și geografia patriei. Numai astfel poate fi împlinită menirea profund umanistă a școlii noastre, de a asigura absolvenților un larg orizont științific și cultural, o bună pregătire profesională, de specialitate, care să le permită să se adapteze rapid schimbărilor ce se petrec în domeniul tehnicii și tehnologiilor din toate ramurile economiei.

La baza învățămîntului de toate gradele trebuie să stea cunoașterea și însușirea temeinică a concepției materialist-dialectice și istorice despre lume și viață, a teoriei revoluționare a partidului nostru, care aplică în mod creator adevărurile generale ale socialismului științific la condițiile concrete din țara noastră.

Înfăptuirea obiectivelor stabilite de Congresul al XIII-lea al partidului pentru cincinalul 1986—1990 și, în perspectivă, pînă în anul 2000, pune în fața școlii românești cerințe și răspunderi noi privind pregătirea profesională, tehnică, științifică, și ridicarea nivelului general de cultură al tinerei generații. În această privință, mari obligații revin, în primul rînd, cadrelor didactice, cărora li s-a încredințat spre formare, instruire și educare tineretul patriei noastre. Școala trebuie să asigure pregătirea temeinică de muncitori și specialiști, cu un larg orizont de cunoștințe profesionale, de specialitate, capabil să stăpînească și să dezvolte tehnica modernă, să se integreze cu bune rezultate în munca întregului popor pentru dezvoltarea economică și socială a țării, pentru construirea orînduirii noi, socialiste.

Odată cu preocuparea de a forma cadre bine pregătite profesional, pentru toate domeniile de activitate, școala trebuie să-și îndeplinească, în condiții tot mai bune marile răspunderi ce-i revin în educarea comunistă, revoluționară a tinerilor, a formării lor ca cetățeni conștienți, devotați patriei și poporului.

Dezvoltînd interesul tinerilor pentru cunoașterea și prețuirea istoriei naționale, a trecutului glorios de luptă al poporului român, a măreților realizări obținute prin munca și eforturile întregii națiuni în anii socialismului, școala trebuie să cultive în rîndul tineretului puternice sentimente patriotice, hotărîrea de a servi neabătut țara, partidul și poporul, de a face totul pentru apărarea și dezvoltarea continuă a înfăptuirilor istorice ale României socialiste, pentru întărirea independenței și suveranității sale, pentru progresul și înflorirea continuă a patriei noastre socialiste!

În întreaga activitate de instruire și educare a tinerei generații, cadrele didactice trebuie să conlucreze strîns cu comitetele de părinți, cu familiile elevilor, asigurînd ca, prin întreaga comportare, la școală și acasă, tinerii să se formeze și să se afirme ca cetățeni demni și de nădejde ai României socialiste, ca oameni cu o morală și conștiință înaintate, pe deplin conștienți de răspunderile ce le revin în societate, în munca și lupta pentru edificarea societății noi, socialiste și comuniste, pe pămîntul României.

Uniunii Tineretului Comunist, asociațiilor studențești și organizațiilor de pionieri le revin sarcini deosebit de importante în dezvoltarea muncii politico-educative în școli, în cultivarea în rîndul tinerei generații a pasiunii pentru știință, tehnică și cultură, a respectului față de munca concretă, creatoare de valori materiale și spirituale, față de tot ce s-a realizat și se realizează astăzi în patria noastră socialistă.

Organizațiile de partid și de sindicat din școli și universități trebuie să acționeze cu toată fermitatea pentru crearea unui climat de înaltă responsabilitate, de ordine și disciplină în întreaga activitate, asigurînd ca învățămîntul nostru de toate gradele să răspundă în condiții cît mai bune cerințelor puse în fața sa de întreaga dezvoltare a societății pe calea socialismului, de necesitatea de a forma și educa un tineret nou, temeinic pregătit, care să ducă cu cinste mai departe realizările de azi ale poporului.

Unind toate aceste forțe sub conducerea partidului, școala românească, care are vechi și frumoase tradiții — trebuie să se afirme cu putere, ca un factor deosebit de important al instruirii și educării tinerelor generații, al făuririi unei civilizații noi, superioare, al înfăptuirii pe pămîntul patriei a visului de aur al omenirii — comunismul.

Congresul științei și învățămîntului a constituit o puternică manifestare a adeziunii unanime a oamenilor de știință și din învățămînt la hotărîrile istorice ale Congresului al XIII-lea al partidului, a voinței lor de a face totul pentru realizarea neabătută a programului privind dezvoltarea economico-socială a patriei și ridicarea ei pe noi culmi de progres și civilizație.

Totodată, au fost adoptate în deplină unanimitate Programul cercetării și Programul pregătirii cadrelor și forței de muncă în cincinalul viitor și, în perspectivă pînă în anul 2000 — parte integrantă a Planului național unic de dezvoltare economică și socială a României.

Crearea Consiliului Național al Științei și Învățămîntului asigură condițiile necesare unirii și mai strînse a științei cu învățămîntul, întăririi conlucrării lor cu producția, în vederea înfăptuirii programelor de cercetare și formare a cadrelor, a introducerii și mai rapide a cuceririlor progresului tehnico-științific, în toate domeniile de activitate.

Stimați tovarăși,

Înfăptuirea cu succes a planurilor și programelor de dezvoltare economico-socială a patriei noastre, de înflorire a științei, învățămîntului și culturii este posibilă numai în condiții de pace și colaborare internațională. De aceea, — în cadrul politicii generale de pace și colaborare a partidului și statului nostru — știința și învățămîntul românesc trebuie să participe tot mai activ la eforturile pentru apărarea păcii, pentru dezvoltarea cooperării și conlucrării internaționale, la schimbul mondial de valori tehnico-științifice și culturale.

Acordurile și programele de colaborare și cooperare tehnico-științifică pe care România le-a încheiat cu țările socialiste, cu țările din C.A.E.R. precum și cu alte state, asigură un larg cadru pentru dezvoltarea conlucrării noastre pe plan internațional, pentru soluționarea cu forțe unite a unor probleme științifice și tehnice de mare importanță pentru progresul economic și social al țărilor noastre, pentru dezvoltarea științei și tehnicii mondiale.

Vom porni întotdeauna de la faptul că activitatea de colaborare și cooperare internațională trebuie să servească exclusiv cauzei păcii și progresului fiecărui popor — și nu distrugerii vieții și civilizației! În condițiile actuale, cînd o mare parte din cuceririle științei și tehnicii moderne sînt utilizate în scopuri de război, pentru producerea de arme de distrugere în masă, va trebui să facem totul pentru a întări continuu conlucrarea noastră cu oamenii de știință și învățămînt din întreaga lume în lupta pentru pace, pentru dezarmare, pentru înlăturarea primejdiei unui război nuclear, pentru ca știința și cultura să fie puse exclusiv în slujba păcii și înțelegerii între națiuni, a asigurării bunăstării și fericirii fiecărui popor.

În cuvîntarea rostită în cadrul Congresului, secretarul general al partidului, făcînd o amplă analiză a evenimentelor internaționale, a subliniat încă o dată, cu putere, că oprirea cursei înarmărilor, trecerea la dezarmare și apărarea păcii constituie problema fundamentală a epocii noastre. Sprijinind în modul cel mai ferm inițiativele de pace și colaborare ale președintelui României socialiste, oamenii de știință, învățămînt și cultură din patria noastră — uniți în Comitetul Național « Oamenii de știință și pacea » — își vor intensifica colaborarea cu organizațiile similare și alte foruri ale oamenilor de știință de pretutindeni, cu toate forțele progresiste din lume pentru a face să triumfe rațiunea, cauza dezarmării și destinderii, a colaborării și păcii, a dreptului suprem al oamenilor și popoarelor la viață și pace.

În încheiere, doresc ca în numele Consiliului Național al Științei și Învățămîntuli, să asigur Congresul, conducerea partidului și statului, că vom face totul pentru ridicarea pe noi trepte calitative a întregii activități din cercetarea științifică și învățămînt, să sporim și mai puternic aportul acestor sectoare la dezvoltarea multilaterală a patriei, la creșterea nivelului de trai material și spiritual al poporului — țelul suprem al orînduirii noastre socialiste.

Hotărîrile Congresului vor da un nou și puternic avînt activității din domeniul cercetării științifice și învățămîntului, în creșterea răspunderii și a spiritului revoluționar, în înfăptuirea planului de dezvoltare economică și socială a patriei, a Programului de făurire a societății socialiste multilateral dezvoltate și înaintare a României spre comunism.

Adresez participanților la Congres și tuturor oamenilor muncii din domeniul științei și învățămîntului, din partea conducerii partidului și statului nostru, a secretarului general al partidului, cele mai calde urări de noi și tot mai mari succese în activitatea viitoare!

Mesaje adresate din întreaga țară tovarășei Elena Ceaușescu cu prilejul alegerii sale în fruntea celui mai reprezentativ organism al științei și învățământului, calde sentimente de recunoștință pentru rolul său deosebit în dezvoltarea activității științifice și a școlii românești

Tovarășei academician doctor inginer Elena Ceaușescu, membru al Comitetului Politic Executiv al C.C. al P.C.R. prim viceprim-ministru al guvernului, i-au fost adresate, cu prilejul desemnării în funcția de președinte al Consiliului Național al Științei și Învățământului, numeroase telegrame și scrisori de felicitare de către comitete județene, municipale, orășenești și comunale de partid, ministere, instituții centrale organizații de masă și obștești, academii de științe, institute de cercetare științifică, inginerie tehnologică și proiectare, alte unități de cercetare, școli, licee, institute de învățămînt superior, consilii județene ale educației și învățămîntului, comitete județene de cultură și educație socialistă, centrale industriale și întreprinderi economice, personalități ale vieții politice, științifice și cultural-artistice din țara noastră.

În aceste mesaje, în numele a milioane de cetățeni ai patriei, de cele mai diferite profesii, bărbați și femei, tineri și vîrstnici, sînt exprimate, din adîncul inimii, cele mai calde și respectuoase felicitări tovarășei Elena Ceaușescu pentru desemnarea sa în calitate de președinte al Consiliului Național al Științei și Învățămîntului, organism unic de conducere democratică a întregii activități din aceste domenii esențiale pentru progresul multilateral al patriei, pentru creșterea necontenită a nivelului de civilizație și bunăstare a națiunii noastre socialiste.

Congresul științei și învățămîntului — se subliniază în scrisori și telegrame — eveniment de mare însemnătate în viața social-politică și cultural-științifică a țării, organizat din inițiativa secretarului general al partidului, președintele Republicii, tovarășul Nicolae Ceaușescu, a pus încă o dată, cu pregnanță, în lumină preocuparea statornică a partidului și statului nostru pentru perfecționarea democrației muncitorești revoluționare, care asigură, într-o concepție unitară, participarea, activă a științei și învățămîntului la dezvoltarea economico-socială tot mai puternică a României socialiste.

În mod unanim se dă cea mai înaltă apreciere magistralei cuvîntări rostite de tovarășul Nicolae Ceaușescu de la tribuna acestui larg și reprezentativ forum, document de o inestimabilă valoare teoretică și practică, de o mare bogăție de idei, care analizează în chip strălucit mersul construcției socialiste în patria noastră, precum și problemele fundamentale ale vieții internaționale actuale — oprirea cursei înarmărilor și înfăptuirea dezarmării, asigurarea păcii, instaurarea unui climat de destindere, securitate, înțelegere și colaborare pe continentul european și în întreaga lume. În același timp, ampla expunere stabilește direcțiile de bază în orientarea pe mai departe a întregii activități din domeniul științei și al învățămîntului, constituind un însuflețitor program de acțiune pentru promovarea susținută a revoluției tehnico-științifice pentru intensificarea cercetării și perfecționarea procesului instructiv-educativ, pentru creșterea rolului acestor factori primordiali în dezvoltarea economico-socială a țării, în înflorirea patriei noastre socialiste.

Mesajele sosite de pe întreg cuprinsul țării se constituie într-un vibrant omagiu adus tovarășei academician doctor inginer Elena Ceaușescu, eminent om politic, ilustru savant, de largă recunoaștere internațională, care, cu înaltă competență și răspundere comunistă, contribuie activ la elaborarea și înfăptuirea politicii interne și externe a partidului și statului, la perfecționarea neîntreruptă a organizării și conducerii societății, la întărirea continuă a democrației noastre socialiste, la transpunerea în viață a mărețului program de edificare a societății socialiste multilateral dezvoltate și de înaintare a României spre comunism.

Se subliniază cu profundă satisfacție că prezența tovarășei Elena Ceaușescu în fruntea celui mai reprezentativ organism al științei și învățămîntului, într-un moment în care cercetarea științifică este chemată să aducă o importantă contribuție la progresul multilateral al societății românești, atestă recunoașterea unanimă a meritelor sale excepționale în conducerea și îndrumarea nemijlocită a activității din acest domeniu, semnifică marele prestigiu și aleasa prețuire de care se bucură în rîndul întregului popor, reprezintă chezășia sigură a înfăptuirii, la nivelul celor mai înalte exigențe, a programelor stabilite de cel de-al XIII-lea Congres al partidului privind dezvoltarea, în continuare, a științei și școlii românești.

Cu îndreptățită mîndrie este evidențiat faptul că activitatea neobosită desfășurată de tovarășa Elena Ceaușescu pentru înfăptuirea sarcinilor de mare importanță trasate de partid, de secretarul său general, în domeniul cercetării științifice și învățămîntului, reprezintă pentru oamenii de știință, pentru toți cei ce muncesc, pentru întreaga noastră națiune un exemplu strălucit de dăruire revoluționară, de profund atașament față de cauza înfloririi României socialiste.

Se dă o deosebită apreciere realizărilor de mare însemnătate pe plan științific ale tovarășei Elena Ceaușescu, subliniindu-se că opera sa vastă, ce a întrunit elogiile unanime ale comunității științifice internaționale, a fost distinsă cu înalte titluri acordate de prestigioase instituții de peste hotare, elocvență mărturie a stimei și prețuirii de care se bucură în întreaga lume.

În scrisori și telegrame se arată, totodată că, în calitate de președinte al Comitetului român „Oamenii de știință și pacea", tovarășa Elena Ceaușescu acționează cu pasiune, cu înaltă responsabilitate pentru triumful rațiunii, pentru cauza nobilă a dezarmării și destinderii, a colaborării și păcii, pentru ca marile cuceriri ale științei și tehnicii să fie puse în slujba omului, a progresului și bunăstării întregii omeniri.

În mesaje se menționează că direcțiile de mare profunzime științifică și îndrumările cuprinse în cuvîntarea rostită de tovarășa Elena Ceaușescu, la încheierea lucrărilor Congresului, reprezintă un îndreptar concret de muncă pentru afirmarea mai puternică a științei și învățămîntului ca factor principal de dezvoltare a forțelor de producție, de civilizație și cultură. Răspunzînd înaltelor cerințe și exigențe formulate în această cuvîntare, semnatarii scrisorilor și telegramelor își reafirmă hotărîrea fermă de a acționa pentru o cît mai rapidă introducere în producție a rezultatelor cercetării, pentru sporirea contribuției științei la accelerarea progresului economiei naționale, pentru creșterea continuă a rolului școlii în pregătirea tineretului pentru muncă și viață, în formarea omului nou, constructor conștient și devotat al socialismului și comunismului în România.

Toți cei ce beneficiază nemijlocit de înțeleptul sfat, de mobilizatoarele îndemnuri și sprijinul statornic al tovarășei academician doctor inginer Elena Ceaușescu își exprimă deosebita bucurie și mîndrie de a continua, sub conducerea sa, activitatea consacrată înfăptuirii hotărîrilor Congresului al XIII-lea, a orientărilor și indicațiilor secretarului general al partidului privind ridicarea la un înalt nivel calitativ a cercetării științifice și învățămîntului, în deplină concordanță cu obiectivele dezvoltării intensive a economiei românești în etapa actuală și în perspectivă.

Mesajele reafirmă angajamentul solemn al comuniștilor, al tuturor oamenilor muncii din cele mai diferite sectoare de activitate, al întregului popor ca, urmînd exemplul eroicei vieți de muncă și luptă revoluționară al conducătorului partidului și statului nostru, tovarășul Nicolae Ceaușescu, al tovarășei Elena Ceaușescu, să acționeze, cu toate forțele și energiile creatoare, pentru înfăptuirea exemplară a planurilor și programelor de dezvoltare economico-socială a țării, pentru prosperitatea patriei noastre socialiste, afirmarea demnă a României în rîndul națiunilor lumii, pentru triumful idealurilor de pace, libertate, independență și progres ale omenirii.

Cu cele mai calde sentimente de stimă și aleasă prețuire, semnatarii mesajelor, și prin ei toți cetățenii patriei, adresează tovarășei Elena Ceaușescu, cu prilejul desemnării în funcția de președinte al Consiliului Național al Științei și Învățămîntului, multă sănătate și putere de muncă, urări de deplin succes în îndeplinirea înaltelor răspunderi încredințate, în activitatea neobosită dedicată propășirii patriei, binelui întregului popor, creșterii necontenite a prestigiului și rolului României socialiste în lume.

MIHAIL FLORESCU

Tehnologia chimică în revoluția tehnico-științifică contemporană

Marile descoperiri din termodinamică, fizică, chimie, metalurgie și construcția de mașini au permis elaborarea unor tehnologii pentru valorificarea complexă a materiilor prime în instalații de mare capacitate și complet automatizate.

Teoria atomică a elementelor chimice și teoria cuantică au stat la baza multor descoperiri din domeniul structurilor atomice și moleculare, care au permis elaborarea unor sisteme de calcul pentru transferul de masă și de energie în reacțiile chimice aplicate industrial.

Dezvoltarea chimiei din prima parte a secolului al XX-lea a avut loc sub influența marilor descoperiri din domeniul fizicii atomice, iar în a doua parte a secolului sub influența celor din domeniul fizicii particulelor elementare și descoperirilor din microelectronică, microbiologie și inginerie genetică; tot atît de importante au fost descoperirile din domeniul chimiei secolului al XX-lea asupra întregii activități din științele naturii și inginerești.

Unele produse ale industriei chimice sînt materii prime importante pentru dezvoltarea construcțiilor de mașini, electrotehnicii, agriculturii, tehnicii microprocesoarelor și a roboților, tehnicii laserilor și spațiale [1—7].

Ramurile de vîrf ale dezvoltării industriale contemporane, cum sînt microelectronica, tehnica de calcul, procesele biotehnologice și de inginerie genetică, utilizarea pașnică a energiei atomice și nucleare, cer materiale noi cu calități deosebite.

Chimia furnizează substanțe ca: reactivi speciali, metale pure și ultrapure pentru industria electronică și pentru produsele biochimice destinate aplicării proceselor biologice, produse de înnobilare a materiilor prime și a materialelor din industria textilă, a pielăriei, de materiale de construcții, poligrafie și altele. Industria de coloranți, lacuri, medicamente și cosmetice utilizează materiale noi, pentru care sinteza organică fină, procedeele metalo-chimice și electrochimice dau soluții pentru realizarea purității metalelor, produselor destinate rachetelor cosmice, sateliților și cercetărilor spațiale.

Industria petrochimică și organică de bază a devenit cea mai dinamică ramură a industriei chimice, ponderea produselor acestei ramuri crescînd la peste 92%, în anul 1980. Industria chimică asigură produse intermediare pentru ramurile de bază ale economiei mondiale, ca, de exemplu: materiale plastice, elastomeri, fibre sintetice, îngrășăminte, medicamente, autidăunători, detergenți etc.

Dezvoltarea industriei chimice pe plan mondial pînă în anul 1970 a fost bazată pe disponibilitățile unor forme de energie și materii prime neregenerabile, cum sînt gazele naturale, gazele asociate și țițeiul.

Creșterea vertiginoasă a prețului țițeiului pe piața mondială a condus la declanșarea fenomenului de criză de materii prime și de energie care au sporit considerabil factorii de risc ai producției chimice și industriale în general, afectînd economia țărilor mici și mijlocii, îndeosebi a țărilor în curs de dezvoltare [10, 11].

Trecerea de la etapa surselor de hidrocarburi naturale, considerate nelimitate, la realismul recunoașterii caracterului finit al acestora a impus reorientarea strategiei dezvoltării economice și, în mod special, a industriei chimice, în etapa actuală.

Tendințe în domeniul utilizării resurselor naturale

Dintre resursele neregenerabile — hidrocarburile naturale prezintă pericolul epuizării într-o perspectivă relativ scurtă.

Rezervele cunoscute de țiței, la nivelul producției din acest an, ar putea acoperi necesarul mondial pe o perioadă de 30 de ani. După unele calcule mai recente, ele ar fi suficiente (prin folosirea unor metode noi de recuperare a țițeiului din zăcămintele de mare adîncime) pe o perioadă de 60—100 de ani: cele de gaze naturale acoperă nevoile pentru 50 de ani.

Toate aceste calcule sînt făcute pentru a se asigura nivelul de producție realizat în anul 1980 și nu se iau în considerație necesitățile pentru dezvoltarea în continuare a economiei în toate țările lumii și, în primul rînd, în țările în curs de dezvoltare, în care trăiesc două treimi din populația globului.

Cercetările care se fac pentru descoperirea unor noi rezerve importante de hidrocarburi, îndeosebi la mare adîncime, între 3000 și 8000 m, precum și lucrările geologice de foraj-extracții pe platformele continentale marine se fac cu cheltuieli mult mai ridicate decît cele care au fost făcute pentru exploatarea la mică și medie adîncime, ceea ce limitează aplicarea lor. Fondurile financiare destinate acestor lucrări limitează generalizarea lor și sînt realizate numai de organizații de stat și concerne petroliere care dispun atît de mijloace financiare, cît și de tehnică completă pentru realizarea unor asemenea exploatări.

Distribuția neuniformă pe zone geografice a rezervelor de hidrocarburi, precum și faptul că un număr mic de țări dețin circa 80% din cantitatea totală de țiței extras pe plan mondial fac ca strategia dezvoltării industriilor bazate pe hidrocarburi să aibă o deosebită importanță.

Acest caracter este influențat și de faptul că rezervele de țiței existente sînt concentrate în proporție de 57% în Orientul Mijlociu. Rezervele cunoscute asigură o durată a extracției de circa 20 de ani în țările industrializate și de circa 120 de ani în Arabia Saudită și Kuweit.

Gazele naturale sînt asigurate pe o perioadă ceva mai lungă din rezervele existente.

Ing. MIHAIL FLORESCU, ministru secretar de stat la Consiliul Național pentru Știință și Tehnologie.

Dintre energiile primare fosile, cărbunii prezintă perspectiva epuizării cea mai îndepărtată, prognozele indicînd între 300 şi 500 de ani, ceea ce face posibilă trecerea la utilizarea cu prioritate a acestora în scopul conservării surselor de hidrocarburi naturale existente şi dirijarea utilizării lor în procesele de chimizare. Rezerve importante de cărbuni, peste 65% din depozitele mondiale, se află concentrate în U.R.S.S., R.P. Chineză şi S.U.A.

Punerea în exploatare a unor mari zăcăminte de cărbune cere eforturi financiare şi tehnice deosebite, din ce în ce mai complexe. Exploatarea unor rezerve care se găsesc în condiţii geologice complicate sau la mare adîncime necesită tehnici noi de exploatare şi mari surse financiare.

Pentru obţinerea hidrocarburilor din cărbuni există numeroase procese tehnologice de gazeificare şi lichefiere negeneralizate industrial, tocmai datorită unor randamente scăzute, costuri ridicate de exploatare, şi necesităţi de cuplare a sintezei de hidrocarburi cu o producţie de energie termoelectrică.

Dintre energiile disponibile alternative menţionăm energia solară, care se manifestă sub diferite forme; energii primare fosile (gaze naturale, ţiţei, cărbuni), continuînd cu complexa gamă de energii regenerabile, cum este biomasa. O importanţă crescîndă capătă folosirea energiei eoliene, a energiei hidraulice, a apelor termale, utilizarea hidrogenului obţinut prin electroliza apei ş.a.

Utilizarea energiilor regenerabile constituie o variantă mai sigură de dezvoltare, fie prin utilizarea directă a energiei solare propriu-zise, fie prin una dintre formele de energii regenerabile enumerate.

Utilizarea reactoarelor nucleare regenerative va asigura noi dimensiuni utilizării acestei surse de energie, mărindu-i substanţial perioada de asigurare şi potenţialul de integrare tehnologică şi energetică, cu procesele de transformare energointensive din domeniul industriei chimice şi al metalurgiei.

Dezvoltarea echilibrată în perspectivă a industriei chimice se poate face prin reducerea consumurilor specifice de energii primare, modernizarea tehnologiilor existente, cercetarea unor noi tehnologii mai eficiente, folosirea resurselor naturale regenerabile şi utilizarea raţională şi selectivă a hidrocarburilor naturale în procese chimice specifice.

Dezvoltarea industriei chimice contemporane depinde de progresul ştiinţei şi tehnologiei, de capacitatea cercetătorilor şi proiectanţilor de a se adapta unei strategii a dezvoltării stabile şi de durată, bazate pe resurse de materii prime şi energetice certe.

În perspectivă, o restructurare tehnologică şi energetică trebuie apreciată ca un proces amplu şi complex, care are însă o singură traiectorie esenţială şi ascendentă, într-o singură direcţie, spre epoca bazată pe ştiinţă şi tehnologie.

Chimia şi tehnologia chimică, factori motori în dezvoltarea economiei mondiale

Procesul de restructurare a producţiei în industria chimică se bazează pe doi factori. În primul rînd, pe utilizarea unor surse de materii prime abundente sau inepuizabile şi în al doilea rînd, pe elaborarea unor tehnologii neconvenţionale cu consumuri reduse energetice şi de materii prime şi valorificarea complexă a resurselor naturale.

Revoluţia tehnologică în chimie se manifestă prin trecerea la utilizarea pe scară largă a proceselor catalitice, dat fiind că în acest domeniu, în a doua parte a secolului, au apărut noi procedee, cum este cataliza stereospecifică, baza unor procese tehnologice pentru realizarea materialelor sintetice de largă utilizare în întreaga economie.

În prezent se impune tot mai mult o nouă direcţie de dezvoltare, şi anume aplicarea catalizei enzimatice. S-a demonstrat că enzimele realizează reacţii chimice de zeci pînă la sute de milioane de ori mai rapide decît reacţiile realizate de chimia organică clasică. Natura realizează biosintezele cu o enormă economie de energie şi cu infime cantităţi de elemente chimice în biostructuri.

Marile descoperiri din biochimie şi biologia celulară din inginerie genetică, descifrarea mecanismelor de funcţionare a enzimelor care catalizează biosinteza, precum şi funcţiunile membranelor biologice sînt în momentul de faţă cercetate atît pentru reproducţia lor, cît şi pentru extinderea şi utilizarea lor în marea producţie industrială.

Chimia fină are la bază sinteze organice de mare complexitate, care se realizează uneori printr-un lanţ complet şi lung de reacţii chimice, care pun probleme de natură tehnologică, de purificare înaintată a produselor care şi-au găsit solutionare prin perfecţionarea echipamentelor şi utilizarea automatizării proceselor şi a programării lor pe baza tehnicii de calcul.

Informatica joacă un rol deosebit de important în revoluţionarea tehnologiilor chimice. Tehnica de vîrf neconvenţională se introduce tot mai mult în procesele chimice existente, aşa cum este cazul procedeelor tehnologice care utilizează tehnica laserului sau tehnica plasmei.

S-a creat o întreagă ramură a chimiei plasmei, care a şi realizat procedee tehnologice în curs de aplicare industrială.

Materialele plastice, elastomerii, fibrele sintetice, îngrăşămintele chimice, medicamentele, detergenţii, cosmeticele, coloranţii sintetici, antidăunătorii ş.a.m.d sînt considerate produse curente ale industriei chimice.

Tendinţele de dezvoltare a noilor tehnologii sînt astăzi direcţionate pe două căi principale: biotehnologia, chimia C_1 (metanului), şi chimia fină.

Biotehnologiile cuprind acele procese industriale şi direcţii de cercetare care utilizează sisteme biologice de sinteză, cum sînt: biocatalizatorii de sinteză, fermentaţia cu enzime, ingineria genetică şi tehnica ADN-ului recombinat.

Conversia eficientă a unor materii prime, cum sînt biomasa şi concentratele hidrolizate, în compuşi chimici prin intermediul biosintezei necesită catalizatori de biosinteză bine selectaţi. Enzimele sînt proteine sau acizi nucleici care pot fi folosiţi drept catalizatori pentru obţinerea unor produse chimice foarte specifice. Enzimele pot fi utilizate în scopul transformării unor molecule complicate, cum sînt cele de celuloză în etanol, care apoi pot constitui materia primă pentru întregul bloc al petrochimiei moderne.

Datorită avantajelor pe care le prezintă noile tehnologii de biosinteză pe termen lung, în ţările dezvoltate sînt în curs de desfăşurare ample acţiuni de cercetare.

Tabelul 1

Nr. crt.	Denumirea produsului	Reacţia chimică	kg. materie primă / kg produs	Raportul H_2/CO în gazul de sinteză
1	Acid acetic	$2H_2+2CO \rightarrow CH_3C(O)OH$ $CH_3OH+CO \rightarrow CH_3C(O)OH$	1	1
2	Etilenglicol	$3H_2+2CO \rightarrow HOC_2H_4OH$	1	1,5
3	Anhidridă acetică	$CH_3C(O)OCH_3+COCH_3C(O)OC(O)CH_3$	1	0
4	Acetaldehidă	$3H_2+2CO \rightarrow CH_3CHO+H_2O$	1,4	1,5
5	Alcool etilic	$4H_2+2CO \rightarrow CH_3CH_2OH+H_2O$	1,4	2
6	Etilena	$4H_2+2CO \rightarrow CH_2CH_2+2H_2O$	2,3	2
7	n-Octan	$17H_2+8CO \rightarrow CH_3(CH_2)_6CH_3+8H_2O$	2,3	2,1

Ingineria proceselor biochimice pune, însă, probleme care necesită concentrarea eforturilor de proiectare pentru dimensionarea unor reactoare de productivitate ridicată, elaborarea unor sisteme inginereşti de programare prin tehnica microelectronică, de desfăşurare automată a proceselor tehnologice. Un rol important în realizarea unei noi ramuri care se conturează în acest sfîrşit de mileniu, îl are industria biochimică, care se va dezvolta odată cu industria chimică, care are la bază atît disciplinele teoretice, biochimia, biofizica, biologia moleculară şi celulară, ingineria genetică şi tehnica ADN-ului recombinant, cît şi ştiinţe inginereşti, cum sînt biotehnologia şi bioingineria, care se dezvoltă într-un ritm accentuat.

Chimia C_1 (metanului) se dezvoltă tot mai mult pe această cale dezvoltîndu-se procedee de fabricaţie pentru etilenglicol, acid acetic, anhidridă acetică, acetaldehidă, alcool etilic, alcooli alifatici superiori, acizi aromatici, olefine şi hidrocarburi aromatice. Chimia C_1 poate înlocui procedeele clasice de obţinere a unui mare volum de produse chimice din petrol şi gaze naturale.

Calea de obţinere a unor substanţe chimice din cărbune pe linia gazului de sinteză ar putea deveni economică prin folosirea procedeelor neconvenţionale de gazeificare şi lichefiere, la preţuri competitive cu procedeele de obţinere a produselor petrochimice.

Principalele reacţii chimice care au loc prin folosirea gazului de sinteză sînt date în tabelul 1.

În figura 1 se prezintă costul relativ al unor materii prime, exprimat în $/kg carbon înglobat în produsele chimice din tabelul 1, estimat la nivelul anului 1990.

Dacă se iau, în consideraţie costul materiilor prime aşa cum se arată în figura 1, consumul de energii primare, costurile de producţie, cerinţele pieţei pentru anumite produse chimice, se poate

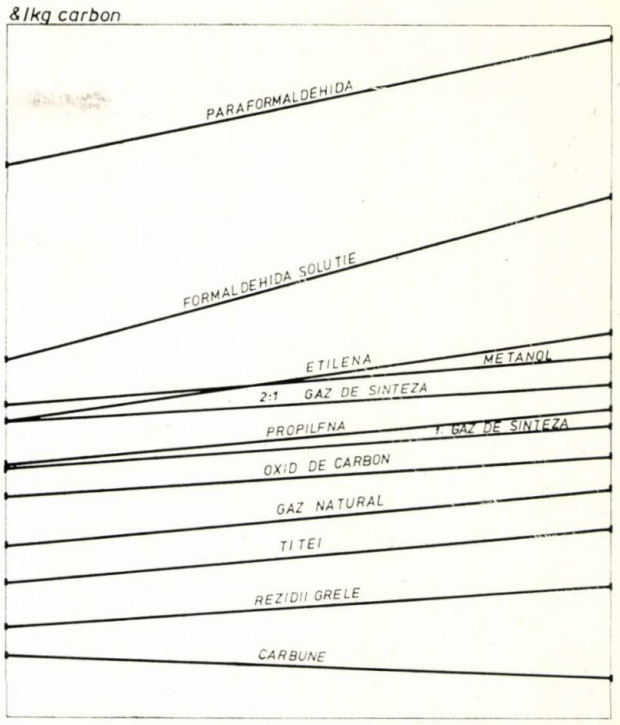
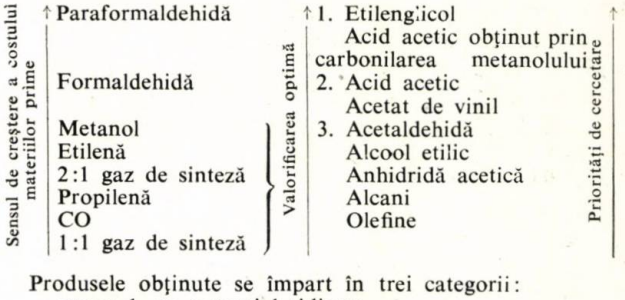


Fig. 1. Costul relativ al materialelor prime ($/kgc) estimat pentru 1990

face o corelare calitativă a acestor factori, care este de natură să indice căile de dezvoltare a cercetărilor în domeniul chimiei metanului.

Direcţiile principale de cercetare şi dezvoltare în chimia C_1 preconizate ar fi:



Produsele obţinute se împart în trei categorii:
- grupa 1, cu potenţial ridicat;
- grupa 2, cu potenţial mediu;
- grupa 3, cu potenţial scăzut

Etilenglicolul intră în categoria cu cea mai bună valorificare a potenţialului de carbon, iar stoichiometria formării din gaz de sinteză este ideală. Procedeele clasice pleacă de la etilenă şi au randamente comparativ mai scăzute.

Acidul acetic, obţinut direct din gaz de sinteză, şi acetatul de vinil intră în categoria a doua.

Alcanii, olefinele şi acetaldehida intră în cea de-a treia categorie, pentru care stoichiometria reacţiilor constituie principalul punct nevralgic.

Perfecţionarea tehnologiilor existente are în vedere două direcţii principale: reducerea consumurilor specifice de materii prime şi de energii primare şi dezvoltarea unor noi sisteme catalitice care să îmbunătăţească performanţele tehnologice ale procedeelor, prin mărirea randamentului selectivităţii şi al conversiei. Se aşteaptă ca cercetările în domeniul catalizei chimice să capete o tot mai accentuată

pondere în sintezele organice fine, în chimia polimerilor și elastomerilor, în prelucrarea țițeiului.

Un exemplu ilustrativ al beneficiilor aduse prin utilizarea catalizei chimice îl constituie evoluția procedeelor de fabricare a polietilenei de joasă densitate, polimer cu multiple utilizări. Acest produs a evoluat de la procedeele de polimerizare la presiune foarte ridicată (1—500—3 000 atm), la procedeele curente din zilele noastre, care utilizează sisteme de catalizatori organometalici pe suporți de oxizi metalici — la presiune de circa 100 atm. Brevetele recente lasă posibilitatea să se întrevadă că perfecționarea sistemelor catalitice și producerea reacției în strat fluid pot conduce la o scădere importantă a presiunii de lucru, cu economiile corespunzătoare de energie.

Este o caracteristică a revoluției în industria chimică a secolului al XX-lea: generalizarea proceselor catalitice și realizarea pe această bază a unor tehnologii care au fundamentat marile capacități industriale, realizate în această perioadă care a determinat în anii '50—'60 dezvoltarea exponențială a industriei chimice. Cataliza stereospecifică a stat la baza realizării polimerilor, a unor cantități mari de materiale sintetice, fără de care nu ar fi de conceput nivelul de civilizație și de calitate a vieții atinse. Cataliza enzimatică și-a deschis larg porțile spre viitor.

Modernizarea tehnologiilor tradiționale pentru obținerea intermediarilor de bază are în vedere următoarele direcții:

a. Obținerea acidului acetic prin reacția de carbonilare a metanolului pe catalizatori de rodiu, care are loc la presiuni scăzute și cu randamente foarte ridicate, de ordinul a 99% în raport cu metanolul și de 90%, în raport cu oxidul de carbon, la presiuni de ordinul a 20 atm și la o temperatură de 175°C.

b. Fabricarea anhidridei acetice prin carbonilarea acetatului de metil, pe catalizatori de nichel sau rodiu, procedeul fiind foarte asemănător cu cel de carbonilare a metanolului, menționat anterior.

c. Obținerea etilenglicolului din metanol și formaldehidă, procedeu ce prezintă importante avantaje față de procedeele existente, care pleacă de la etilenă prin oxidare pe catalizatori de argint. Noul procedeu, care pleacă de la metanol și formaldehidă, are loc în fază lichidă, la temperaturi de circa 150°C și la presiuni de 20 atm, obținîndu-se selectivități foarte ridicate, de peste 95% la oxid de etilenă.

Calea cea mai atractivă din punctul de vedere al materiilor prime pare, însă, să fie sinteza directă a etilenglicolului din gaz de sinteză, pe catalizatori de cobalt, rodiu sau ruteniu. Procesul se desfășoară, însă, cu o viteză de reacție scăzută, la presiuni foarte ridicate ($\simeq$ 1500 atm) și cu randamente scăzute ($< 75\%$). Considerabile eforturi se depun pentru scăderea presiunii de reacție și creșterea randamentului în etilenglicol.

d. Conversia toluenului în stiren și acid tereftalic, prin carbonilarea grupei metil sau a nucleului benzenic urmărește înlocuirea benzenului, care se folosește la fabricarea etilbenzenului (prin alchilare cu etilenă).

e. Conversia metanolului în benzină sau în olefine și hidrocarburi aromatice, pe catalizatori zeolitici, concentrează eforturile de cercetare ale multor centre de dezvoltare a industriei chimice.

Procedeul de conversie a metanolului la olefine inferioare, etilenă și propilenă se poate face la temperaturi nu prea ridicate, de ordinul a 450°C, la presiuni de circa 1,2—1,5 atm, procesul fiind exotermic, spre deosebire de procedeele industrializate, care folosesc descompunerea termică a hidrocarburilor, la temperaturi de 800—850°C, fiind puternic endotermice.

Industrializarea procedeului de conversie a metanolului la olefine este de strictă actualitate în condițiile de criză perpetuă a disponibilității de fracțiuni petroliere, procedeul putînd deveni competitiv pe calea reducerii consumului specific de metanol și a prețului de cost al metanolului utilizat.

Strategia dezvoltării industriale reflectă orientarea spre creșterea prioritară a potențialului de producție în sectoarele hotărîtoare pentru progresul economiei românești. Ritmurile cele mai înalte le-au cunoscut, ramurile de bază ale industriei și, în cadrul acestora subramurile purtătoare prin excelență ale progresului tehnic fapt ce a contribuit la perfecționarea structurii producției industriale ca și la dezvoltarea celorlalte ramuri ale economiei naționale. Astfel, industriile chimică și petrochimică, în perioada anilor 1965—1985, au un ritm mediu anual de creștere de 8,5 respectiv 12,6%. Producția realizată în anul 1985 față de anul 1965 a crescut de 5 ori în industria chimică și de 11 ori în industria petrochimică.

Uriașul efort constructiv desfășurat la scara întregii ramuri în ultimii 20 de ani, creșterea spectaculoasă a potențialului de producție sînt ilustrate de faptul că în această perioadă au intrat în funcțiune 597 capacități productive în industria chimică și 615 în industria prelucrării țițeiului și petrochimică. În același timp s-au obținut sporuri importante la produsele de bază ale industriei chimice: la amoniac de sinteză de 15 ori, la îngrășăminte chimice de 123 ori, la metanol de 12,7 ori, la fibre și fire artificiale de 6,6 ori la aluminiu de 26,7 ori, la medicamente de 5,3 ori, la detergenți de 5,6 ori. La produsele petrochimice: producția de etilenă a crescut de 358 ori, propilena de 135,2 ori, anhidrida ftalică de 19,5 ori, caprolactamă de 24,3 ori, acrilonitrilul de 24,5 ori, cauciucul sintetic de 6,65 ori, producția de fibre și fire sintetice de 63 ori.

Concluzii

1. În contextul problemelor generate de impactul crizei de materii prime și de energie din ultimul deceniu, se constată că cercetarea chimică este pe cale să găsească soluțiile științifice și tehnice pentru asigurarea dezvoltării producției chimice pe calea modernizării proceselor, a măririi flexibilității de operare și a economisirii energiilor primare.

2. Perspectiva dezvoltării industriei chimice în continuare are în vederea folosirea unor alternative de materii prime provenite din surse regenerabile, dezvoltarea proceselor catalitice, orientarea către produsele de mic tonaj și valoare înglobată mare.

3. Dezvoltarea activității de modernizare a procedeelor chimice, ca rezultat conjugat al eforturilor

depuse de specialiştii, care activează în cercetare, proiectare, învăţământ şi producţie constituie o garanţie sigură a dezvoltării industriei chimice româneşti.

4. O contribuţie din ce în ce mai ridicată la desfăşurarea noii revoluţii ştiinţifico-tehnice şi îndeosebi a noii revoluţii tehnologice şi industriale o vor avea ştiinţa şi ingineria tehnologică, care vor asigura noi trepte de dezvoltare a civilizaţiei contemporane, printr-o colaborare multidisciplinară.

Bibliografie

1. CEAUŞESCU, E., Cercetări în domeniul sintezei şi caracterizării compuşilor macromoleculari, Ed. Academiei R. S. România, Institutul Central de Cercetări Chimice, Bucureşti, 1974.
2. CEAUŞESCU, E., Polimerizarea stereospecifică a izoprenului Ed. Academiei R. S. România, Bucureşti, 1979.
3. CEAUŞESCU, E., Noi cerçetări în domeniul compuşilor macromoleculari Ed. Academiei R. S. România, Bucureşti, 1981.
4. CEAUŞESCU, E., Cercetări în chimia şi tehnologia polimerilor, Ed. Academiei R. S. România, Bucureşti, 1983.
5. FLORESCU M. „Orientări şi tendinţe în domeniul energeticii chimice şi biochimice", Rev. Chim. (Bucureşti), **34**, nr. 2, 1983, p. 101.
6. FLORESCU, M. Tendinţe în dezvoltarea industriei chimice, Ed. Tehnică Bucureşti, 1977.
7. FLORESCU, M. Competiţia dintre materialele macromoleculare naturale şi sintetice, Ed. Tehnică, Bucureşti, 1985.
8. DINU, G. Revista Economică, Bucureşti, nr. 28, 1984,
9. STOICA, A. „Problemele energiei şi lucrările celui de-al X-lea Congres Mondial al Petrolului", Rev. Chim., (Bucureşti), 30 nr. 10, 1979,
10. SIMIONESCU, C. POPA, V.I. „Confruntarea dintre petrochimie-lign chimie şi progresul societăţii", Rev. Chim. (Bucureşti), **33**, nr. 2, 1982, p. 109.
11. STANCU, Z., IVANUŞ, G.. COROBEA M. COCIAŞU C.,, ISBĂŞOIU, S., ANTON, I. şi BELIZARIE, E.,,Dezvoltarea industriei petrochimice în România în ultimele două, decenii", Rev. Chim., (Bucureşti) 35, nr. 8 1984, p. 677.
12. PARĂUŞEANU, V., COROBEA, M. şi MUSCA, G. Economia hidrocarburilor, Vol. I, Ed. Ştiinţifică şi Enciclopedică, Bucureşti, 1980.
13. VÎNTU, V. şi IVĂNUŞ, G., Piroliza hidrocarburilor, Ed. Tehnică Bucureşti, 1980.
14. FLORESCU, M. Ingineria, o ştiinţă multidisciplinară, Ed. Tehnică Bucureşti, 1982.
15. SAMMET, R. „Industria chimică în anii 1980", Rev. Chim. (Bucureşti) 31, nr. 2, 1980, p. 129.
16. POP, G. şi IVANUŞ, G. „Sinteza olefinelor pe catalizatori alumosilicaţi" Rev. Chim. (Bucureşti), **32**, nr. 5 1981, p. 446.
17. POPOVICI, N. „Dezvoltarea de noi platforme în industria chimică" Rev. Chim. (Bucur şti), **35**, nr. 8, 1984, p. 763.
18. IVANUŞ, G. „Metanolul — materie primă pentru olefine", Rev. Chim. (Bucureşti). 31, nr. 9, 1980, p. 849.
19. LAUDONIU, D., „Materiale ultrapure şi semiconductoare. Rolul şi importanţa lor în economia naţională", Rev. Chim. (Bucureşti), **35**, nr. 8, 1984, p. 688.
20. SUCIU, G. Petrochimie, energie, petrol, Ed. Ştiinţifică şi Enciclopedică Bucureşti), 1980.
21. IVANUS, G., Flexibilitatea instalaţiilor chimice. Process Economic International, IX, 1983, Londra.
22. VASILESCU, I., Tendinţe în consumul de energie pe plan mondial; Conjunctura economiei mondiale, 1985. Inst. de Economie Mondială, 1985, Bucureşti.
23. MOODY, I. D. şi HALBOUTY, M. T. World Ultimate Reserve of Crude Oil, Pl 12/4, al X-lea Congres Mondial al Petrolului, Bucureşti 1979.
24. BRYNE, D., Studies of the Oil World Congress al X-lea Congress Mondial al Petrolului, 1979, Bucureşti.
25. METZGER, N., Nevzarie, S.U.A., **14**, nr 1, 1983, p. 30.
26. * * * Hydrocarbon Process, oct. 1984, p. 27.
27. * * * E.C.N., nr. 1110, 1983,
28. * * * BIKI, nr. 57, 10 mai 1983, p. 6.
29. * * * Piaţa Internaţională, nr. 4041, 6 iul. 1983,
30. * * * E.C.N. nr. 1104, 1983,
31. * * * E.C.N. nr. 1109, 1983,
32. * * * E.C.N. nr. 1110, 1983,
33. * * * E.C.N. nr. 1111, 1983,
34. DYBKJER, I., Fertilizers, 1983, supliment, ECN, 27 febr. 1983,
35. * * * Hydroc. Process, noiemb. 1983,
36. * * * E.C.N. nr. 1123, mart. 1984, p. 19.

cronică

În ziua de 27.09.1985, la ICECHIM, a avut loc simpozionul „Preocupări, rezultate şi perspective în activitatea de creaţie ştiinţifică şi tehnică de masă în industriile chimică şi petrochimică". Această manifestare a fost organizată de Ministerul Industriei Chimice, Ministerul Industriei Petrochimice, Uniunea Sindicatelor din Industria Chimică şi de Prelucrare a Ţiţeiului şi Comisia inginerilor şi tehnicienilor, din cele două ministere.

În cuvîntul de deschidere, tovarăşul dr. chim. Mihai Munteanu, preşedintele Uniunii Sindicatelor din Industria Chimică şi de Prelucrare a Ţiţeiului, a subliniat şi de această dată justeţea politicii partidului nostru, de promovare a progresului tehnic în economie, în cadrul propice de manifestare a întregii forţe de creaţie a poporului nostru, cadru pe care îl reprezintă Festivalul naţional „Cîntarea României".

Primul referat „Forme şi metode folosite de sindicate pentru antrenarea specialiştilor şi muncitorilor cu înaltă calificare în creaţia ştiinţifică şi tehnică de masă", a fost prezentat de tov. Mihai Munteanu.

Din partea M.I.Ch. şi M.I.P. a fost susţinut referatul „Rezultate şi perspective în activitatea de invenţii şi inovaţii în industria chimică şi petrochimică". În continuare, specialişti din cercetare, proiectare şi producţie au prezentat 12 lucrări. Dintre cele mai interesante pot fi amintite: „Preocuparea cercetătorilor români pentru traducerea în viaţă a documentelor de partid privind modernizarea tehnologiilor în vederea îmbunătăţirii calităţii produselor, a reducerii consumurilor şi cheltuielilor materiale"; „Aspecte ale cercetării în domeniul polimerizării stereospecifice a 1,3-butadienei"; „Aspecte ale sintezei catalizatorilor organolitici pentru procese de polimerizare anionică"; „Aspecte tehnico-economice în cercetarea copolimerilor de clorură de vinil-acetat de vinil"; „Valorificarea unor noi clase de intermediari pe bază de agenţi de suprafaţă în producţia de auxiliari"; „Procedeu de obţinere a aliajelor termoplastice din polimeri stirenici"; — „Soluţii tehnice şi performanţe în reducerea consumurilor de materii prime şi energie, realizate în instalaţia de stiren".

În partea a II-a a simpozionului, au fost înmînate distincţiile pentru cele 65 de lucrări premiate la cea de-a V-a ediţie a Festivalului naţional „Cîntarea României".

Printre unităţile de cercetare-proiectare premiate se numără: ICECHIM cu 11 premii, IAMN-6 premii, precum şi ICPAO-Mediaş, ICPCMP, ICITPR-Ploieşti, ICPCH Brăila cu cîte 3 premii fiecare.

Au primit premii 33 de colective de specialişti din cercetare-proiectare şi 32 colective de specialişti din unităţi productive.

Simpozionul a scos în evidenţă rolul comitetelor sindicatelor şi al Comitetelor Oamenilor Muncii în orientarea şi sprijinirea colectivelor de specialişti pentru realizarea sarcinilor privind dezvoltarea şi modernizarea producţiei, precum şi succesele realizate de oamenii muncii în activitatea de creaţie ştiinţifică şi tehnică.

MAGDALENA SCHENN
ILEANA CHIRTOACĂ

cronică

Primul Simpozion național privind materiale ultrapure

În perioada 18—20 septembrie 1985, a avut loc la București primul Simpozion național de materiale ultrapure, organizat de Institutul Central de Chimie — Întreprinderea de Cercetare și Producție Materiale Ultrapure și Semiconductoare (ICPMS).

În ședința de deschidere a lucrărilor simpozionului au luat cuvîntul ing. Diamanta Laudoniu, vicepreședinte al Consiliului Național pentru Știință și Tehnologie, și chim. Maria Ionescu, director general al Institutului Central de Chimie. Tovarășa Diamanta Laudoniu a transmis salutul Consiliului Național pentru Știință și Tehnologie participanților la simpozion și a prezentat realizările obținute de colectivul de oameni ai muncii din ICPMS, precum și sarcinile cercetării și producției în domeniul materialelor ultrapure și semiconductoare pentru perioada 1986—1990.

Urînd succes lucrărilor simpozionului, chim. Maria Ionescu a subliniat că această manifestare marchează procesul de maturizare a colectivului de cercetători, ingineri și tehnicieni din ICPMS, iar nivelul la care s-a ajuns permite abordarea cu forțe proprii a programelor de dezvoltare pentru electronică și microelectronică în cincinalul 1986—1990.

În cadrul simpozionului a fost prezentat un număr mare de comunicări științifice de către cercetători atît de la ICPMS, cît și de la: Institutul de Fizică și Tehnologia Materialelor (IFTM), Institutul de Fizică și Inginerie Nucleară (IFIN), Întreprinderea de Piese Radio și Semiconductori (IPRS), Institutul de Cercetări Chimico-Farmaceutice (ICCF), Institutul de Tehnologie Chimică Anorganică și Metale Neferoase (IAMN), care au prilejuit un larg schimb de idei și experiență în domeniul chimiei tehnologice și al analizei materialelor ultrapure și semiconductoarelor.

În prima ședință de comunicări s-a prezentat o serie de referate cu subiecte de mare actualitate, cum ar fi:

— Obținerea fosfurilor semiconductoare prin reducerea fosfaților — de: Diamanta Laudoniu, Caliopi Teodorescu, O. Radu, D. Todor (ICPMS).

— Obținerea nitrurii de siliciu. Posibilități de utilizare — de: Diamanta Laudoniu, Dana Necșu, Daniela Niciu, Marieta Nicolae, Maria Cernea (ICPMS).

— O nouă calitate de fluorură de litiu obținută prin distilare — de: R. Teodorescu, Liliana Popa, Gh. Crișan (ICPMS).

— Obținerea cadmiului de puritate avansată — de: Cristina Schor, Sieglinde Ridi (ICPMS).

— Obținerea și utilizarea unor materiale luminiscente pe bază de sulfură de zinc — de: C. Onose (ICPMS).

— Stadiul actual al substanțelor ultrapure pentru creșteri de cristale — de: V. Topa (IFTM).

— Fluoruri alcaline și alcalino-pămîntoase pentru creșteri de monocristale optice — de: G. Hlevca, Elena Apostol, Cornelia Dan, (IFTM).

— Obținerea GeO_2 optipur din $GeCl_4$, — de: Elena Apostol, Cornelia Dan (IFTM).

Lucrările prezentate s-au referit la materiale de o mare importanță tehnică și științifică, utilizate în domenii prioritare ale economiei naționale (electronică, optică, metalurgie, construcții de mașini etc.).

Problemele privind obținerea siliciului policristalin și monocristalin au făcut obiectul unor comunicări deosebit de interesante din cea de-a doua zi a simpozionului. S-au remarcat în mod deosebit lucrările:

— Obținerea siliciului policristalin prin procedee neconvenționale — de: Diamanta Laudoniu, G. Cristiani, Gh. Constantinescu, I. Bugnar, T. Mărunțelu (ICPMS).

— Siliciu monocristalin prin metoda Cz — de: N. Scîrlete, Gabriela Botușan, A. Manea, P. Budău (ICPMS).

— Obținerea siliciului pentru celule solare prin procedee neconvenționale — de: Diamanta Laudoniu, T. Haș, T. Mărunțelu, I. Bugnar, Gh. Constantinescu, G. Cristiani (ICPMS).

Dintre comunicările prezentate în cea de a doua zi a simpozionului trebuie menționate, de asemenea:

— Aspecte privind realizarea unor materiale ultrapure pentru tehnica radiațiilor — de: Marieta Nicolae (ICPMS).

— Silice vitroasă pentru uz optic. Caracteristici fizico-chimice — de: Diamanta Laudoniu, I. Istrate, H. Niciu, T. Florea, M. Cernea (ICPMS).

— Obținerea fosfaților ultrapuri destinați creșterii monocristalelor din soluție, — de: N. Ardeleanu, Marieta Nicolae (ICPMS).

În cea de-a treia zi a simpozionului s-au prezentat comunicări referitoare, în special, la analiza substanțelor de înaltă puritate și anume:

— Unele aspecte privind separarea și concentrarea impurităților în substanțele de puritate ridicată — de: D. Todor (ICPMS).

— Analiza spectrografică a materialelor ultrapure. Erori sistematice, proveniența și posibilitatea de detectare. Erori aleatoare și dispersia maximă permisă în funcție de nivelul concentrației, — de: V. Protopopescu (IAMN).

— Determinarea metalelor prin spectrometria de absorbție atomică din solvenți și acizi de calitate de uz electronic, — de: Ludovica Cureu, G. Hlevca, A. Hăulescu (ICCF).

— Analiza stibiului de puritate avansată prin metoda spectrografiei de emisie, — de: A. Niculescu, Olimpia Vasile, Rodica Vlad, A. Mihalcea (ICPMS).

— Tehnici nucleare aplicate la analiza unor substanțe de înaltă puritate destinate produselor radioactive — de: G. Peteu, V. Mihăilă, I. Cruceru (IFIN).

— Aplicarea metodei de radioactivare pentru determinarea impurităților în materiale ultrapure și semiconductoare, — de: Marieta Nicolae, Gh. Popescu (ICPMS).

Fiecare comunicare prezentată în cadrul simpozionului, a fost urmată de dezbateri și schimburi interesante și utile de idei. Trebuie subliniat nivelul științific ridicat al lucrărilor susținute.

În încheierea lucrărilor simpozionului, ing. Diamanta Laudoniu a arătat că această manifestare a constituit un prilej de cunoaștere a preocupărilor, a realizărilor recente, a noutăților și a tendințelor existente în cercetarea și industria materialelor ultrapure și a subliniat că este necesar să se treacă cît mai repede la valorificarea prin microproducție a rezultatelor bune obținute, pentru a se face față cerințelor dintr-o serie de sectoare ale tehnicii de vîrf din țara noastră.

DOINA BARBOS

ILIE MUJA
NICOLAE MĂRCULESCU
FLORICA OBOGEANU
MARIA ENACHE

1,4-Di(triclormetil)benzenul. Proprietăți și utilizări

C.Z.: 547.537

Se prezintă principalele direcții de utilizare a 1,4-di(triclormetil)-benzenului în medicină și tehnică. În medicină veterinară, acest compus clorurat obținut din p-*xilen și clor, este eficace în tratarea și vindecarea parazitozelor ficatului cu consecințe favorabile asupra producției de carne și lînă. În tehnică și în industrie, este utilizat la obținerea unor polimeri termostabili, ca agent de vulcanizare a cauciucului pentru anvelope, ca intermediar în chimia organică de sinteză etc.*

The main directions of application of 1,4-di(trichloromethyl)benzene in medicine and technics are presented. In veterinary medicine, this chlorurated compound prepared from p-*xilene and chlorine is efficient in treating and healing liver parasitoses, thus enhancing the production of meat and wool. In technics and industry, it is used to prepare some thermostable polymers, as a curing agent for tyre rubber and as intermediate in the synthesis organic chemistry, etc.*

Представлены главные направления применения 1,4-ди(трихлорметил)бензола в медичине и технике. В ветеринарии это хлорированное соединение, полученное из п-ксилола и хлора, эффективно для лечения паразитов печени с положительными последствиями в отношении производства мяса и шерсти. В технике и в промышленности применяеся для получения некоторых термостойких полимеров, как добавка вулканизации резины для шин, как промежуточный продукт в органичгском синтезе и т. д.

1,4-Di(triclormetil)benzenul sau α, α, α, α′, α′ α′-hexaclor-*p*-xilenul (HCPX) a devenit cel mai interesant compus chimic din seria derivaților halogenați ai hidrocarburilor metil-benzenice. În stare pură, se prezintă sub formă de cristale albe cu punctul de topire 109—110°C. Acest derivat policlorurat la catenă prezintă o toxicitate mult mai redusă decît alți compuși cloruraţi, ceea ce a înlesnit utilizarea lui în medicina veterinară și umană.

HCPX permite obținerea avantajoasă a diclor-anhidridei corespunzătoare, monomer valoros în sinteza unor polimeri termostabili și a unor fibre sintetice.

HCPX s-a dovedit a fi un excelent agent în amestecul de vulcanizare utilizat la cauciucul butadien-stirenic și nitrilic și un activator eficient la vulcanizarea cauciucului cu rășină fenol-formaldehidă. În aceste utilizări, ca și în industria azbestului, HCPX poate fi substituit de amestecul tehnic de hexaclor-*o*, *m*- *p*-xileni.

HCPX este utilizat în diferite sinteze organice, la obținerea insecticidului DACTAL și în multe alte scopuri.

Ca urmare a remarcabilelor proprietăți ce le prezintă și care au condus la utilizările enumerate, HCPX este deja un produs comercial de interes major.

Aplicații în medicină

HCPX s-a dovedit a fi un medicament cu eficacitate ridicată, atît în medicina umană [1] cît și în cea veterinară [2, 3] în tratarea bolilor helmitice de ficat *(fasciola hepatică, opistorchis felineus, clorinorochis sineusis, dicrocileum lancattum)*. Testat în medicina umană la vindecarea bolii opistorchis [4] la un grup de 25 de copii, rezultatele terapeutice au fost următoarele: după prima cură de tratament (0,15 g/kg din greutatea corpului), 10 copii s-au însănătoșit; după a doua cură numărul a crescut la 13, iar după cea de-a treia, numărul copiilor vindecați a crescut cu încă 5. După fiecare tratament s-a constatat o scădere a intensității bolii, medicamentul fiind ușor tolerat de copii cu excepția a trei pacienți care au avut dureri de cap pentru o scurtă durată, vărsături și dureri abdominale.

HCPX s-a dovedit a fi deosebit de eficace în tratarea și vindecarea parazitozelor ficatului la cornutele mici și mari (fascioloză, dicrocioloză). Cercetările efectuate au evidențiat faptul că efectul terapeutic apare imediat după aplicarea medicamentului. Fascioloză, o boală helmitică a ficatului (gălbeaza)

Dr. chim. ILIE MUJA, dr. ing. NICOLAE MĂRCULESCU, ing. FLORICA OBOGEANU și ing. MARIA ENACHE, Institutul de Cercetări Inginerie Tehnologică și Proiectare pentru Rafinării — Ploiești.

provoacă pierderi considerabile în cazul ovinelor, aducînd prejudicii importante sectorului zootehnic. HCPX a fost administrat individual timp de două zile la un număr de 29 de oi afectate de fasciolasis [5], în doze de ~160 mg/kg în amestec cu 200 g orez măcinat. După administrarea a două doze s-a constatat o asimilare mai bună a substanţelor nutritive în special a grăsimilor, ca urmare a ameliorării funcţionării ficatului. Medicamentul a avut un efect favorabil în asimilarea mineralelor, calciul crescînd cu 6,9% şi fosforul cu 6,5%. Alte investigaţii [6] au condus la stabilirea dozelor optime de HCPX: 0,4 g/kg la ovine şi 0,5 g/kg: 0,6 g/kg la bovine, de două ori pe zi doza terapeutică [7].

Utilizarea testului „Sugar Load" în scopul evidenţierii toxicităţii HCPX asupra bovinelor (1 g/kg) nu a modificat curba de toleranţă în plasmă a glucozei [8].

În contrast cu tetraclorura de carbon frecvent utilizată în tratarea gălbezei, HCPX nu produce leziuni interne la ficat şi stomac [9].

Au fost efectuate investigaţii cu privire la toxicitatea HCPX prin activarea reflexelor condiţionate ale sistemului nervos central [5]. Astfel, administrat în doze de 0,8 g/kg la ovine şi bovine şi 0,5—1 g/kg la iepuri, nu s-au constatat efecte toxice, perioada latentă pentru efectul de rumegare a fost cea normală. Administrat în doze de 3—5 g/kg, prelungeşte perioada de rumegare la bovine [10].

Efecte terapeutice ridicate în combaterea vermifugilor pentru animale s-au constatat la compoziţia sinergetică de HCPX şi tolilen (2,4-diizocianat) [11].

HCPX a fost aplicat începînd din 1968 timp de doi ani cu caracter profilactic, la o crescătorie de oi din Uniunea Sovietică [12], constatîndu-se după tratament următoarele efecte:

— s-a schimbat semnificativ calitatea lînii, îmbunătăţindu-se componenţii acesteia, s-a mărit lungimea firului şi au scăzut sensibil defectele lînei;

— a crescut în greutate tineretul ovin cu circa 20%;

— a crescut cu ~25% numărul oilor care au născut doi miei.

În tabelul 1 sînt prezentaţi indicatorii economici la această crescătorie de oi înainte şi după administrarea HCPX.

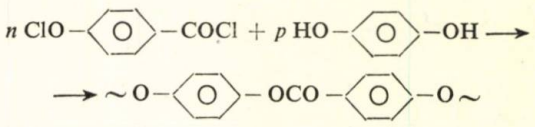
Tabelul 1

Indicatorul	1967	1969	1971
Cantitatea de lînă/an	100	119	135,5
Defecte lînă	100	42,9	lipsă
Rentabilitatea de la vînzarea lînii	100	251,7	270

Efectul economic general în această fermă de ovine ca urmare a introducerii HCPX a fost de 130,4 ruble/kg de preparat.

Utilizări în chimie

Dezvoltarea rapidă a tehnicii şi în special a industriei aerospaţiale a impulsionat producţia de noi materiale polimerice cu proprietăţi mecanice îmbunătăţite şi stabilitate termică ridicată. Printre aceste materiale, se numără şi poliarilaţii ce se obţin din cloranhidridele acizilor aromatici bibazici prin policondensare cu hidrochinonă:



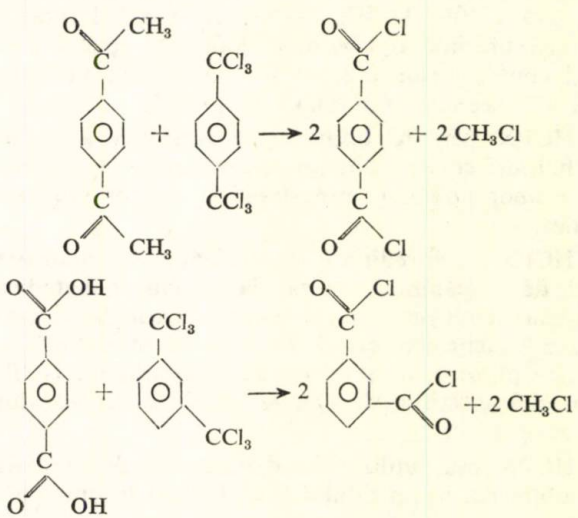
Poliarilaţii astfel obţinuţi se caracterizează prin proprietăţi electrice superioare, stabilitate termică ridicată şi rezistenţă mărită la acţiunea îndelungată a acizilor minerali, a oxidanţilor, a uleiurilor şi hidrocarburilor [13]. Ca urmare a flexibilităţii grupelor esterice, poliarilaţii pot fi utilizaţi la obţinerea fibrelor sintetice, a dielectricilor peliculari şi la acoperiri de lacuri şi vopsele.

Capacitatea de reacţie ridicată a cloranhidridei acidului tereftalic permite obţinerea unor polimeri prin tehnica polimerizării interfazale la temperatura şi presiunea obişnuită [14].

Metodele uzuale de obţinere a cloranhidridelor acizilor aromatici bibazici constau în interacţiunea acestor acizi cu pentaclorură de fosfor. Reacţia decurge la temperaturi ridicate în prezenţa excesului de halogenură, produsele de reacţie fiind separate prin distilare la presiune joasă. Alte dezavantaje ale utilizării PCl_5 sînt create de cantitatea mare de $POCl_3$ ce rezultă şi de toxicitatea ridicată a acestor compuşi halogenaţi ai fosforului.

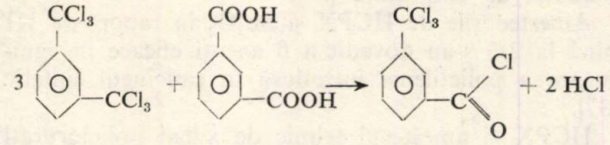
Cloranhidridele acizilor aromatici sînt obţinute şi prin interacţiunea acizilor cu clorură de tionil la temperatura de fierbere a acesteia [15]. Un alt inconvenient al utilizării acestor agenţi de clorurare constă în capacitatea lor de a se hidroliza uşor în condiţii obişnuite, cu formarea acidului clorhidric care provoacă coroziuni puternice în prezenţa umidităţii.

Transformarea legăturilor aromatice de triclormetil cu acizi carboxilici aromatici şi alifatici constituie o cale atractivă pentru obţinerea de cloranhidride aromatice [16]:

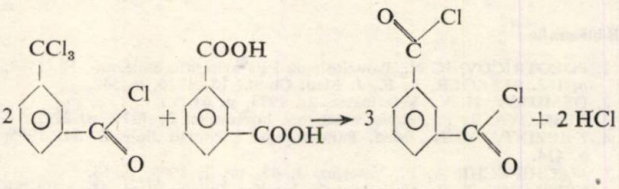


Reacţia este catalizată de cloruri metalice şi decurge cu viteze acceptabile la 120—140°C [17]. Dozarea acidului trebuie să se desfăşoare precis stoichiometric, deoarece la o dozare mai mică se obţine clorura

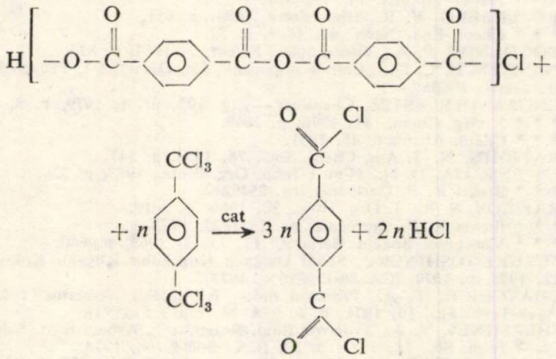
triclormetilbenzenică ca produs secundar ce se separă greu prin distilare.



Reacţia poate fi însă corectată prin adaos suplimentar de acid aromatic dicarboxilic:



La o supradozare a acidului, se obţine cloranhidrida polimeră, insolubilă, care se transformă din nou în clorură acidă prin adaos de bis(triclormetil)benzen.



Controlul dozării acidului se realizează cu ajutorul unui gaz-cromatograf de flux. Cloranhidrida acidului tereftalic (CAT) sau izoftalic (CAI) este separată de produsele grele şi catalizator prin distilare în vid, randamentul în clorura acidă fiind de peste 90% la o puritate de 99—99,9%.

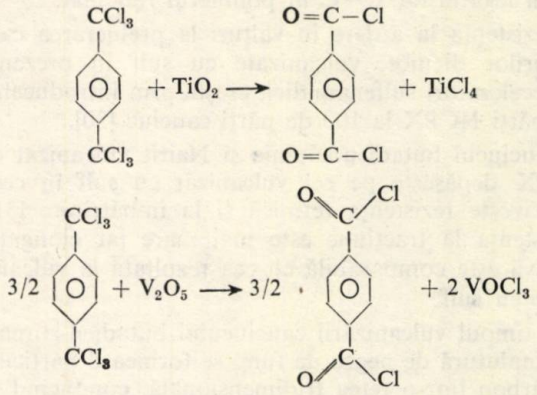
Încercările de obţinere a clorurii de tereftaloil prin interacţiunea acidului acetic cu HCPX nu a dat rezultate satisfăcătoare, randamentul în cloranhidridă fiind foarte mic [18]. Tratînd însă HCPX cu acid maleic într-un raport molar de 1:2, în prezenţă de $ZnCl_2$, la 140°C, se obţine cloranhidrida acidului tereftalic cu un randament de 95% [19]. În această reacţie, acidul maleic trece în anhidrida maleică ce se separă uşor din amestecul de reacţie.

La hidroliza HCPX cu acizii mono- şi tricloracetici, mai tari decît acidul acetic, pe lîngă cloranhidrida acidului tereftalic se formează şi cloranhidridele acizilor clor-acetici [20].

O metodă mai simplă de obţinere a CAT constă în hidroliza parţială a HCPX cu vapori de apă, în soluţie de CAT, în prezenţă de $FeCl_3$, într-un reactor cu funcţionare continuă în care se dozează HCPX, CAT, $FeCl_3$ şi vaporii de apă. Folosirea catalizatorilor Friedel-Crafts prezintă însă mai multe dezavantaje, cele mai importante fiind timpul de reacţie foarte lung şi consumul ridicat de catalizator.

O creştere importantă a vitezei de reacţie se obţine la utilizarea molibdenului drept catalizator. Astfel, clorura de ftaloil a fost obţinută cu un randament de 96% la o puritate de 99,8% prin reacţia HCPX cu dimetil-tereftalat, la 170—175°C, în prezenţă de MoO_3 [21].

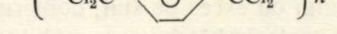
Oxizii titanului şi vanadiului (TiO_2 şi V_2O_5) conduc la randamente bune în cloranhidride. Simultan, din sinteză rezultă şi clorurile metalice corespunzătoare [22].



Reacţia este condusă prin încălzirea amestecului la 200—300°C; clorura metalică volatilă sau oxiclorura este distilată din amestecul de reacţie.

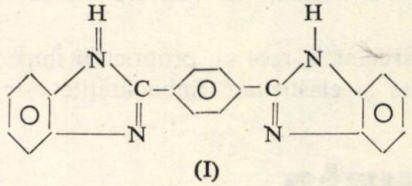
După un alt brevet [23] CAT este obţinută prin reacţia deşeurilor de poliester rezultate din fabricarea terilenei, ce conţin cantităţi apreciabile de poli-(etilen-tereftalat), cu HCPX în prezenţă de Fe_2O_3. După 4 h la 180—185°C, randamentul în clorură de tereftalat a fost de 85%.

Piroliza HCPX la 450—550°C conduce la un polimer termostabil [24] cu structura:



Reacţia de piroliză cu formarea acestui polimer este catalizată de $CuCl_2$; randamentul la 550°C şi la un timp de contact de 0,35 s este de 96%.

Prin condensarea HCPX cu *o*-fenilen-diamină se obţine amidina ciclică (I) [25]:



(I)

Alte aplicaţii tehnice

Vulcanizarea la temperaturi ridicate a cauciucurilor stereospecifice este îmbunătăţită de introducerea în sistemul de vulcanizare a HCPX. Astfel, anvelopele experimentale din cauciuc vulcanizat la 175—180°C folosind S-Altax-răşină fenolică-HCPX ca sistem de vulcanizare pentru suprafaţa de rulare, dau performanţe mai bune decît anvelopele vulcanizate în mod obişnuit [26].

Proprietăţile de operare a suprafeţei de rulare la anvelopele pe bază de SKS vulcanizate cu S, HCPX, difenil-guanidină şi MgO sînt superioare celor vulcanizate prin procedeul convenţional [27].

Vulcanizarea cauciucului poliizoprenic SK.I-3 cu HCPX măreşte considerabil stabilitatea termică a sistemului, în comparaţie cu sistemul ce utilizează N-ciclohexilbenzotiazolsulfenamidă [28].

S-a constatat că prezenţa HCPX în sistemele de vulcanizare pe bază de alchilfenol—formaldehidă şi sulfenamide, ca accelerator, îmbunătăţeşte stabilitatea la temperaturi ridicate a anvelopelor [29]. În aceste sisteme, HCPX acţionează ca agent secundar de reticulare, ceea ce determină o creştere a concentraţiei legăturilor C—C în polimerul reticulat.

Rezistenţa la ardere în valţuri la prelucrarea cauciucurilor dienice, vulcanizate cu sulf în prezenţă de acceleratori sulfenamidici, creşte prin introducerea a 2 părţi HCPX la 100 de părţi cauciuc [30].

Cauciucul butadien-stirenic şi Nairit vulcanizat cu HCPX depăşeşte pe cel vulcanizat cu sulf în ceea ce priveşte rezistenţa termică şi la îmbătrînire [31]. Rezistenţa la tracţiune este mai mare iar elongaţia relativă este comparabilă cu cea rezultată la vulcanizarea cu sulf.

În timpul vulcanizării cauciucului butadien-stirenic cu umplutură de negru de fum, se formează particule de carbon într-o reţea tridimensională, conducînd la micşorarea reţelei specifice de volum (p) a vulcanizatului, fenomen nedorit ce este eliminat de includerea în sistem a HCPX [32].

Amestecul tehnic de xileni hexacloruraţi în catenă utilizat pentru vulcanizare într-o concentraţie de 4% prezintă o bună activitate de reticulare în sistemul cauciuc SKMS-sulf-răşină fenol-formaldehidă. Astfel, un cauciuc preparat din 4 părţi xileni cloruraţi şi o parte sulf, prin vulcanizare la 143°C are o rezistenţă la tracţiune de 270 kgf/cm², comparativ cu 230 kgf/cm² a cauciucului obţinut în absenţa policlorxilenilor [33]. Adaosul de HCPX produce vulcanizarea cauciucului cu exces de sulf, conferind vulcanizatului rezistenţa la îmbătrînire, o stabilitate termică superioară şi o rezistenţă la uzură şi la sfîşiere mai bune [34].

HCPX este folosit, de asemenea, ca activator pentru regenerarea cauciucului butilic, fiind mai activ decît alţi agenţi de activare utilizaţi în acest scop [35].

Un plastifiant la rece cu proprietăţi impermeabile, durabilitate şi elasticitate îmbunătăţite este obţinut într-un solvent organic, din bitum de petrol 40—45%, cauciuc regenerat, HCPX 5—20% şi 15—25% material de umplutură [36].

Amestecurile de HCPX şi Sb_2O_3 în raport de 1:1 pînă la 2:3 s-au dovedit a fi agenţi eficace de ignifugare a polietilenei introdusă în cauciucul sintetic [37].

HCPX şi amestecul tehnic de xileni policloruraţi pot fi utilizaţi, de asemenea, ca aditivi de extremă presiune pentru lubrifianţi [38].

Bibliografie

1. POLOTRICOV, N. N., Parazitologia i Parazitarniie Bolezni, **36**, 1967, p. 162. ELSAGER, E. F., J. Med. Chim., **13**, 1970, p. 542.
2. DEMIDOV, N. V., Veterinaria, **2**,, 1973, p. 61.
3. VESILOVA, T. P., Himia v selscom hozeaistve, **3**, 1974, p. 220.
4. DREZDOV, V. N., Med. Parazitologia i Parazit Bolezni **34**, 1965, p. 414.
5. MACHINSCHI, A. P., Veterinaria, **43**, nr. 7, 1966, p. 58.
6. VESELOVA, T. P., Gel'minty Cheloveka, Zhivotn Rast. Mery Bor'by Nemi, 1968, p. 119.
7. ANTIPI, V. N., Biul. izobret., **15**, 1969.
8. VESELOVA, T. P., Tr. Vses Inst. Gel. mintol, **15**, 1969, p. 67.
9. FAWLER, J. S., Brit. Vet. J., **127**, nr. 7, 1971, p. 304.
10. VESELOVA, T. P., Sb. Rab. Gel'mintol, 1971, p. 76.
11. * * * Brevet Japonia, nr. 7229511, 1972
12. ROZENBERG, V. R., Him. Prom, 1983. p. 651.
13. * * * Chem. Eng. News **41**, 1963, p. 52.
14. BOGDANOV, P. A., Visocomolec. Soled., **7**, 1963, p. 813.
15. NENIŢESCU, C. D., „Chimie organică", Ed. Didactică şi Pedagogică, Bucureşti, 1980.
16. ENGLANDER FRITZ, Chemiker — Ztg, **103**, nr. 1, 1979, p. 9.
17. * * * J. Org. Chem., **41**, 1976, p. 3569.
18. * * * Chem. Abstract, **45**, 1951.
19. RATJOHN, N. J. Am. Chem. Soc., **76**, 1954, p. 547.
20. USPENSCAIA, D. N., Him. i Tehn. Org. Proiz., 1968, p. 328.
21. * * * Brevet R. F. Germania, nr. 2549242,
22. RAFICOV, S. R., J. Org. Him., **30**, 1960, p. 3019.
23. * * * Brevet R. F. Germania, nr. 2311825, 1973.
24. * * * Visocomol Soedin Seria A **11**, nr. 3, 1969, p. 640.
25. SUZUKI TOSHINOBU, Seikli Daigaku Kogakubu Kogaku Kokoku **22**, 1976, p. 1579, (CA 86-139916×, 1977).
26. CHAVCHICH, T. A., Proizvod Shim. Rezicotekh, Asbestot Izdelie Nauk-Tekh. Sb., **10**, 1971, p. 4, (CA 78, 73319 f, 1973).
27. SHERSHNEV, V. A., Proizvod Shin. Rezenotech. Azbestotekn. Izdelie Nauk-Tehn. Sb., **11**, 1971, p. 33, (CA 78-98707 u, 1973).
28. AKIBA TOMOYA, Lett Nuovo Cimento, **4**, nr. 26, 1970, p. 1281.
29. SVARŢ, A. G., Kauciuc i Rezina, **12**, 1975.
30. * * * Brevet U.R.S.S., nr. 304254, 1971.
31. TARKHOV, G. V., Izv. Vyssh. Ucheb, Zaved Khim. Khim Tekmol. **12**, nr. 10, 1969, p. 1428.
32. KHASKHACHIKH, A. D., Kauch Rezina, **31**, nr. 9, 1972, p. 22.
33. TARKHOV, G. V., Proizvod Skin. Rezinotehn. Asb. Izdebi Nauch Tehn., **4**, 1969, p. 2.
34. TARKHOV, G. V., Izv. Vyssh, Ucheb, Zaved Khim. Khim. Teknol., **12**, nr. 8, 1969, p. 1131.
35. * * * Brevet U.R.S.S., nr. 225433, 1968.
36. * * * Brevet U.R.S.S., nr. 293022, 1971.
37. * * * Brevet U.R.S.S., nr. 357213, 1972.
38. * * * Brevet S.U.A., nr. 3179592, 1965.

Intrat în redacţie: 29.I.1985

brevete

PROCEDEU DE OBŢINERE A POLIFENILENOXIDULUI

Brevet R.S.R. nr. 83610

Invenţia se referă la un procedeu de obţinere a polifenilenoxidului, prin cuplarea oxidativă a fenolilor alchil, aril sau aralchil substituiţi, în prezenţa unor complecşi catalitici, metale tranziţionale — amine alifatice sau aromatice

Reacţia de polimerizare este condusă în două trepte de temperatură, şi anume: în prima treaptă, se utilizează temperaturile uzuale de polimerizare: 0—30°C; treapta a doua a reacţiei este efectuată la temperaturi mai ridicate, de 40—80° C. Ridicarea temperaturii se efectuează după dispariţia monomerului din sistem, cînd polimerii formaţi au viscozitatea intrinsecă $[\eta]^{30°C}_{CHCl_3}$ = minimum 0,1—0,15 dl/g.

Procedeul prezintă următoarele avantaje:

— conducerea reacţiei în două (sau mai multe) trepte de temperatură, cu treapta de temperatură ridicată în finalul reacţiei, măreşte vitezele de polimerizare şi de creştere a masei moleculare;

— mărirea vitezei de creştere a masei moleculare dă posibilitatea scăderii concentraţiei de catalizator, la un nivel la care eficienţa catalitică ar fi slabă la temperaturi joase;

— scăderea concentraţiei de catalizatori are ca efect favorabil uşurarea spălării polimerului;

— concentraţia de chinonă rămîne la un nivel scăzut;

— utilizarea de amine uşor accesibile la polimerizare, în complecşii catalitici;

— posibilitatea sintezei de homopolimeri şi copolimeri din fenoli 2,4-disubstituiţi mult mai puţin reactivi decît cei 2,6-disubstituiţi (de circa 30 de ori).

Dosar nr.: 106180 Int. Cl.³: CO8F16/02/CO8F/
Data înregistrării: 30.12.1981 /16/02
Data publicării: 30.08.1984 Titular: Combinatul Petro-
Solicitant: ICECHIM-Bucureşti chimic, Brazi-Ploieşti

DINU ZĂVOIANU
ION CIOCĂZANU
SPIRIDON MOGA-GHEORGHE
OLGA CUZA
RODICA ZĂVOIANU

Structura și reactivitatea nitrililor. Căldura de combustie și de formare a unor nitrili alfa-, beta-nesaturați, derivați de la benziliden-*p*-clorfenilacetonitril

C.Z.: 547.239.2:541.6

În vederea stabilirii unor relații între structura și reactivitatea nitrililor, se determină căldura de combustie și de formare a unor nitrili alfa-, beta- nesaturați, derivați de la benziliden-p-clorfenilacetonitril. Se constată că structura moleculară are influență asupra valorilor căldurilor de combustie a nitrililor studiați.

The heat of combustion and formation of some unsaturated alpha, beta-nitriles derived from benzyliden-p-chlorophenylacetonitrile was determined in order to establish some relations between their structure and reactivity. The influence of the molecular structure on the combustion heat values of the studied nitriles is evident.

С целью установления связи между структурой и реакционоспособностью нитрилов были определены теплоты сгорания и образования некоторых альфа-, бета-ненасыщенных нитрилов, производных от бензилиден-п-хлор-фенилацетонитрила. Найдено, что молекулярная структура влияет на величину теплоты сгорания изученных нитрилов.

Într-o serie de note [1—4], s-a studiat comportarea în reacția de hidroliză alcalină a unor serii de nitrili și amide alfa-, beta-nesaturate, punîndu-se în evidență influența exercitată de către electronii π asupra valorilor constantelor de viteză și a parametrilor de activare.

Într-o altă serie de note [5—9], s-a constatat influența exercitată de către substituenții respingători sau atrăgători de electroni din molecula nitrililor și amidelor alfa-, beta-nesaturate asupra valorilor căldurilor de combustie și, implicit, de formare.

În această lucrare se prezintă rezultatele obținute în studiul următorilor nitrili: benziliden-*p*-clorfenilacetonitril, *o*-clorbenziliden-*p*-clorfenilacetonitril, *m*-clorbenziliden-*p*-clorfenilacetonitril, *p*-clorbenziliden-*p*-clorfenilacetonitril, *o*-nitrobenziliden-*p*-clorfenilacetonitril, *m*-nitrobenziliden-*p*-clorfenilacetonitril, *p*-nitrobenziliden-*p*-clorfenilacetonitril, *p*-metoxibenziliden-*p*-clorfenilacetonitril, 3,4-dioximetilbenziliden-*p*-clorfenilacetonitril și *p*-dimetilaminobenziliden-*p*-clorfenilacetonitril.

Partea experimentală

Determinarea căldurilor de combustie a fost efectuată într-o bombă calorimetrică adiabatică tip Gallenkamp CB-110, asigurîndu-se pe toată durata determinării existența unei diferențe de temperatură nule între incinta interioară și cea exterioară a calorimetrului. Sistemul calorimetric este prevăzut cu un termometru cu mercur, gradat la sutime de grad, la care, cu ajutorul unui dispozitiv optic auxiliar, se pot aproxima diferențele de temperatură cu o precizie de 0,002—0,003°C. Inițierea reacției de combustie s-a făcut prin utilizarea unui fir de cromnichel și a unui fir de bumbac, cu caracteristicile cunoscute [5]. Determinările au fost efectuate în oxigen (25 atm), la temperatura de 298,15 K.

Echivalentul caloric al sistemului a fost stabilit la valoarea de 510,67 cal/grd., prin efectuarea combustiei acidului benzoic [10].

Calcularea căldurii de combustie la volum constant ΔcU^0 a fost făcută prin utilizarea relației:

$$\Delta cU^0 = C\,\Delta T - Q_1 - Q_2$$

unde:

- C este capacitatea calorică totală a sistemului, cal/grd.;
- Q_1 — căldura degajată la arderea firului de bumbac, cal;
- Q_2 — căldura degajată la arderea firului de cromnichel, cal;
- ΔT — variația de temperatură înregistrată în timpul combustiei.

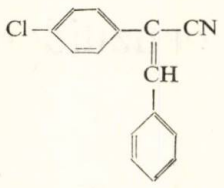
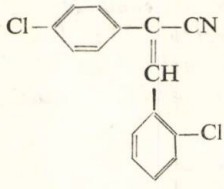
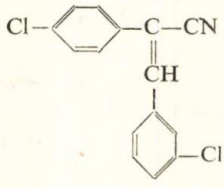
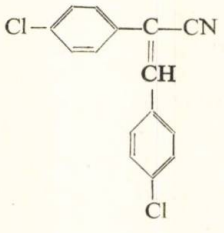
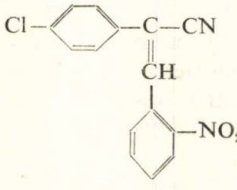
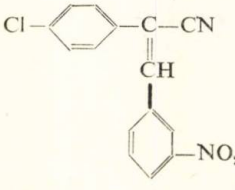
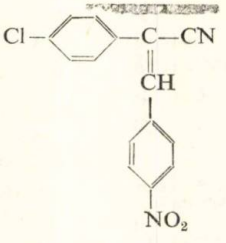
Căldura de combustie a substanțelor studiate a mai fost corectată datorită formării acidului azotic (în cazul substanțelor cu azot) [10].

Căldura de combustie la presiune constantă (ΔcH^0) a fost calculată din căldura de combustie la volum constant (ΔcU^0), avîndu-se în vedere variația stoichiometrică a numărului de moli de gaze participante la reacție.

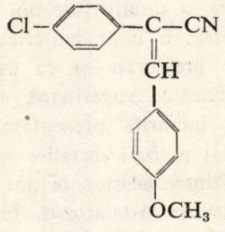
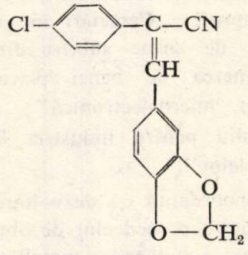
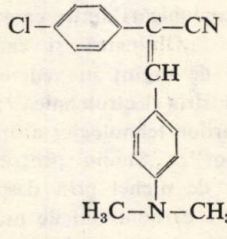
Dr. chim. DINU ZĂVOIANU, dr. chim. ION CIOCĂZANU, dr. chim. OLGA CUZA și student RODICA ZĂVOIANU, Institutul Politehnic — București, Facultatea de Tehnologie Chimică.
Dr. chim. SPIRIDON MOGA-GHEORGHE, ICECHIM — București. Institutul de Cercetări pentru Pesticide.

Tabelul 1

CĂLDURILE DE COMBUSTIE ŞI DE FORMARE ALE UNOR NITRILI ALFA-, BETA=NESATURAŢI DERIVAŢI DE LA BENZILIDEN-*p*-CLORFENIL-ACETONITRIL

Substanţa	Formula	$-\Delta cH^0$, kcal·mol^{-1}	ΔfH^0, kcal·mol^{-1}
1	2	3	4
Benziliden-*p*-clorfenilacetonitril		1 780,66	51,42
o-Clorbenziliden-*p*-clorfenilacetonitril		1 740,69	68,52
m-Clorbenziliden-*p*-clorfenilacetonitril		1 748,1	76,13
p-Clorbenziliden-*p*-clorfenilacetonitril		1 742	70,03
o-Nitrobenziliden-*p*-clorfenilacetonitril		1 716,4	21,32
m-Nitrobenziliden-*p*-clorfenilacetonitril		1 713,8	18,72
p-Nitrobenziliden-*p*-clorfenilacetonitril		1 717,9	22,82

(Continuare tabelul 1)

1	2	3	4
p-Metoxibenziliden-*p*-clorfenilacetonitril		1 907,6	16,65
3,4-Dioximetilenbenziliden-*p*-clorfenil-acetonitril		1 834,5	11,21
p-Dimetilaminobenziliden-*p*-clorfenil-acetonitril		2 105,66	17,56

Căldura de formare a unei substanţe cu formula generală $C_aH_bN_cO_dX_x$ se determină din căldura sa de combustie (ΔcH^0), potrivit legii lui Hess, folosind relaţia:

$$\Delta fH^0 = -\Delta cH^0 - a\Delta fH^0_{CO_2} - \frac{(b-x)}{2}\Delta fH^0_{H_2O\,(f)} - \frac{x}{2}\Delta fH^0_{HX}$$

unde:

$$\Delta fH^0_{CO_2},\ \Delta fH^0_{H_2O\,(l)} \text{ şi } \Delta fH^0_{HX}$$

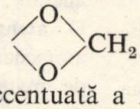
sînt căldurile de formare cunoscute [10] ale dioxidului de carbon, apei şi soluţiei de acid halogenat obţinut.

Căldurile de combustie şi de formare standard ale substanţelor studiate sînt consemnate în tabelul 1. Pentru fiecare compus au fost efectuate minimum trei determinări.

Rezultate obţinute

Din datele trecute în tabelul 1 se observă că o valoare scăzută a căldurii de formare arată că substanţa respectivă conţine legături puternice, deci o stabilitate mare. Examinînd, în general, aceste date, se constată că prezenţa substituenţilor clor în molecula nitrililor alfa-, beta-nesaturaţi conduce la o destabilizare a moleculei, comparativ cu nitrilul de referinţă (benziliden-*p*-clorfenilacetonitrilul), valorile căldurilor de formare fiind mai mari. Efectul cel mai destabilizator are loc în poziţia meta, probabil, datorită faptului că în această poziţie se manifestă numai efectul — I.

În cazul nitrililor care conţin substituentul nitro, se observă o stabilizare a moleculei în comparaţie cu nitrilul de referinţă (benziliden-*p*-clorfenilacetonitrilul) prin valori scăzute ale căldurilor de formare; izomerul meta nitro- este mai stabil decît orto- şi para-, probabil datorită faptului că în poziţia meta acţionează numai efectul — I, în timp ce în poziţiile orto- şi para- se manifestă ambele efecte — I şi — E.

Prezenţa în molecula nitrililor alfa-, beta-nesaturaţi a unor substituenţi respingători de electroni, ca: OCH_3,  şi $N(CH_3)_2$, determină o stabilizare accentuată a moleculei, rezultînd valori şi mai scăzute pentru căldurile de formare.

În concluzie, şi în seria nitrililor alfa-, beta-nesaturaţi derivaţi de la benziliden-*p*-clorfenilacetonitril se constată că stabilitatea moleculară este influenţată de efectele respingătoare şi atrăgătoare de electroni — I, — E şi + I şi + E.

Bibliografie

1. ZĂVOIANU, D., Chemistry Oil and Gas in Romania, **4**, 1969, p. 16.
2. ZĂVOIANU, D., şi CAVADIA, E., Rev. Chim. (Bucureşti), **22**, 1971, p. 129.
3. ZĂVOIANU, D., Anal. Seria Şt. Naturii Univ. Bucureşti, **2**, 1971, p. 183.
4. ZĂVOIANU, D. şi BORNAZ, C., Rev. Chim. (Bucureşti), **28**, 1977, p. 518.
5. CIOCĂZANU, I., DOGARU, V. şi ZĂVOIANU, D., Rev. Roumaine Chim., **22**, 1977, p. 1 369.
6. CIOCĂZANU, I., DOGARU, V. şi ZĂVOIANU, D., Rev. Chim. (Bucureşti), **27**, 1976, p. 4.
7. CIOCĂZANU, I., DOGARU, V. BORNAZ, C., MOGA-GHEORGHE, S. şi ZĂVOIANU, D., Rev. Chim. (Bucureşti), **29**, 1978, p. 114.
8. ZĂVOIANU, D., PERIŞANU, S., MOGA-GHEORGHE, S., BORNAZ, C., GĂMAN, V. şi RĂDULESCU, A., Rev. Chim. (Bucureşti), **33**, 1982, p. 432.
9. ZĂVOIANU, D., PERIŞANU, S., MOGA-GHEORGHE, S., şi BORNAZ, C., Rev. Chim. (Bucureşti), **34**, 1983, p. 987.
10. ROSSINI, F. D., Experimental Thermochemistry, cap. 3. Interscience Publishers Inc., New York, 1956.
    CODATĂ Bulletin no. 28 (aprilie 1978): Valori cheie pentru calcule termodinamice, recomandate de CODATA în 1977, în Revista de Chimie, Bucureşti, **32**, 1981, p. 396.

Intrat în redacţie 15.VI.1984

cronică

A III-a Sesiune de comunicări tehnico-ştiinţifice a Institutului de Cercetare, Inginerie Tehnologică, Proiectare şi Producţie pentru Industria Anorganică şi Metale Neferoase (I.A.M.N.) — Bucureşti, care a avut loc în perioada 3—5 octombrie 1985, s-a înscris pe linia Directivelor Congresului al XIII-lea al P.C.R., de integrare a cercetării, proiectării, învăţământului şi producţiei. Lucrările s-au desfăşurat în 6 secţiuni şi au scos în evidenţă rezultatele obţinute în cercetare şi modul în care acestea s-au aplicat în domeniile metalurgiei neferoase şi ale chimiei anorganice.

Lucrările sesiunii au fost deschise de ing. Gh. C. Bojgoi, directorul institutului, care a prezentat realizările institutului, precum şi sarcinile cercetării şi proiectării pentru perioada 1986—1990.

Tematica prezentată la lucrările sesiunii a urmărit în principal:

— Valorificarea complexă a concentratelor de metale neferoase, cu recuperarea elementelor însoţitoare (Cd, Sb, Te, Bi) şi perfecţionarea tehnologiilor de obţinere a metalelor de bază, Cu, Pb, Zn.

— Elaborarea de tehnologii pentru obţinerea altor metale rare, niobiu, lantanide, molibden, wolfram, din materii prime indigene, sărace.

— Asimilarea unei game largi de produse de oxizi, săruri ale metalelor neferoase, rare, solicitate în tehnologiile de vîrf ale economiei naţionale.

— Valorificarea materialelor refolosibile cu conţinut de metale neferoase şi rare, în special catalizatori uzaţi din industria chimică, cenuşile cu conţinut de cupru şi zinc, produse nevalorificate pînă în prezent în economia naţională.

Un deosebit interes au prezentat lucrările de la secţia de „Chimie anorganică", care s-au referit la noi tehnologii, inclusiv introducerea tehnicilor moderne cum sînt: laserul, plasma, fluxul de electroni, biotehnologia.

— Modernizarea instalaţiilor existente prin introducerea de agregate de mare productivitate cu consumuri minime de energie.

— Abordarea tehnologiilor nepoluante, inclusiv prin prelucrarea direct în zăcămînt pentru materiile prime, respectiv în haldă, în cazul prelucrării deşeurilor.

— Valorificarea complexă şi completă a tuturor constituenţilor materiilor prime, în scopul rentabilizării proceselor.

— Recuperarea şi rentabilizarea tuturor resurselor energetice secundare.

Pe linia valorificării superioare a materiilor prime, a stabilirii de noi tehnologii, de obţinere a unor materiale cu grad înalt de prelucrare şi cu caracteristici fizico-mecanice superioare, trebuie remarcate lucrările prezentâte la secţia „Aliaje şi pulberi metalice neferoase şi rare". Dintre acestea se pot menţiona: „Procedeu şi instalaţie de turnare continuă a barelor subţiri din aliaje pe bază de cupru"; „Cercetări în vederea realizării de sîrme subţiri din tantal"; „Obţinerea de benzi placate Cu-Ag pentru microelectronică"; „Paste de aluminiu pentru industria lacurilor şi vopselelor".

În concordanţă cu dezvoltarea pe plan mondial a procedeelor de obţinere şi de utilizare a pulberilor metalice, s-au prezentat comunicări dintre care se menţionează: „Obţinerea şi caracterizarea pulberii de argint în vederea utilizării ei în industria electrotehnică"; „Influenţa parametrilor tehnologici asupra calităţii pulberilor"; „Studiu pentru obţinerea pulberii de nichel prin descompunerea termică a carbonilului de nichel".

Discuţiile purtate pe marginea acestor lucrări au demonstrat interesul specialiştilor în abordarea acestui domeniu, care va permite obţinerea şi prelucrarea metalelor la un nivel calitativ superior, o creştere a productivităţii muncii, reducerea preţului de cost al pieselor obţinute, simplificarea procedeelor actuale de prelucrare.

O atenţie deosebită s-a acordat, de asemenea, problemelor privind obţinerea de materiale pentru tehnicile de vîrf, energetica nucleară, aeronautica, electronica, microelectronica, prezentîndu-se lucrări, ca: „Cercetări pentru obţinerea semifabricatelor din nichel destinate industriei electronice".

În activitatea de cercetare un rol important revine şi sectorului analitic în ceea ce priveşte calitatea produselor obţinute prin tehnologii proprii. În cadrul celei de-a III-a Sesiuni de comunicări tehnico-ştiinţifice a I.A.M.N. în secţia „Analize chimice şi instrumentale" s-au prezentat tehnici moderne de analiză care să asigure caracterizarea produşilor obţinuţi. Lucrări, ca: „Determinarea spectrografică a impurităţilor în tantal metalic"; „Determinarea Cd, B, Hf, în produşi utilizaţi în scopuri nucleare", au prezentat un interes deosebit, manifestat prin discuţiile purtate pe marginea lucrărilor. În concordanţă cu sarcinile ce revin cercetării ştiinţifice, dezvoltării tehnologice şi introducerii progresului tehnic în ramura chimiei anorganice şi metalelor neferoase şi rare, din Directivele Congresului al XIII-lea al P.C.R., în cadrul lucrărilor sesiunii de comunicări s-a acordat o atenţie deosebită sarcinilor prioritare ce revin cercetării, proiectării şi microproducţiei în cincinalul 1986—1990.

În activitatea de microproducţie se vor realiza produse noi ca: aliaje speciale de titan; lingouri şi table de tantal; produse plate din aliaje şi metale neferoase; pulberi speciale.

În activitatea de proiectare, este prevăzută elaborarea a peste 50 de documentaţii de proiectare la nivel de notă de comandă, proiect de execuţie şi detalii de execuţie, 29 de obiective industriale, urmînd a intra în funcţiune în cincinalul 1986—1990, cu preliminarea unei producţii de peste 6,5 mrd. lei şi reducerea consumului de energie cu peste 73 000 Gcal. În cadrul „Programului de modernizare a tehnologiilor şi a instalaţiilor", o sarcină deosebită o constituie reducerea consumului de energie electrică în producţia de aluminiu, îmbunătăţirea randamentelor în metalurgia neferoasă şi scăderea consumurilor de combustibil şi energie. De asemenea, „Programele pentru îmbunătăţirea nivelului tehnic şi calitativ al produselor pentru protecţia mediului înconjurător" includ sarcini pentru temele prevăzute în planul de cercetare.

Sesiunea de comunicări a constituit o manifestare importantă, aducînd o contribuţie deosebită în domeniul cercetării ştiinţifice şi a reprezentat un interesant schimb de idei şi experienţă între participanţii care îşi desfăşoară activitatea în cercetare, învăţămînt superior şi industrie, din domeniul chimiei.

Comunicările ştiinţifice prezentate la această sesiune au oferit prilejul cunoaşterii preocupărilor actuale în domeniul cercetării, proiectării şi producţiei din industria anorganică şi metalele neferoase, precum şi perspectivele dezvoltării acestora.

Lucrările sesiunii, ştiinţifice s-au încheiat într-o atmosferă de angajare plenară a tuturor cercetătorilor, cadrelor didactice, specialiştilor din unităţile industriale pentru rezolvarea multiplelor sarcini trasate cercetării ştiinţifice şi ingineriei tehnologice de conducerea de partid şi de stat, pentru înfăptuirea măreţelor obiective stabilite de Congresul al XIII-lea al P.C.R.

Pompilia Dumitrescu

VIORICA DOBRESCU
GEORGETA ANDREI
STANA PIȚĂ
AURICA CÎMPEANU
VICTORIA CONSTANTINESCU
CONSTANTIN ANDREI
MIHAI POPESCU
EMIL ANTON

Agenți de antiblocare de tip zeolitic pentru polietilenă

C.Z.: 661.183.6:678.742.2

Lucrarea prezintă unele aspecte privind efectul de antiblocare a zeoliților de tip 4A și 13X și a silicei FK 310 la filmele tubulare de polietilenă de densitate joasă. Prin aditivarea polietilenei cu 0,125% zeolit, se obțin filme cu proprietăți de antiblocare și optice comparabile cu cele ale filmelor de polietilenă aditivată cu 0,3% FK 310, la aceeași grosime de film de 0,04 mm. Prin microscopie optică s-a arătat că dispersia acestor aditivi este uniformă în masa de polimer, atît în cazul folosirii zeoliților cît și în cazul silicei, ca agenți de antiblocare.

The paper presents some aspects regarding the antiblocking effect of the 4A and 13X type zeolites and of FK 310 silica on the tubular films of low density polyethylene. By additivating polyethylene with 0.125% zeolite one can obtain films with antiblocking and optical properties comparable with those made of polyethylene additivated with 0.3% FK 310 at the same film thickness of 0.04 mm. The optical microscopy tests show that these additives dispersion is uniform in the polymer mass, both in the case of using zeolites and in the case of using silica, as antiblocking agents.

В работе представлены некоторые аспекты, касающиеся эффекта антиблокинга цеолитов типа 4A и 13X, а также кремнезема FK 310 в пленках из полиэтилена низкой плотности. При добавлении в полиэтилен 0,125% цеолита получаются пленки с антиблокирующими и оптическими свойствами, сопоставимыми со свойствами пленок из аггитцвного полиэтилена, с 0,3% FK 310, при одинаковой толщине пленки — 0,04 мм. При помощи оптической микроскопии было показано, что дисперсия этих добавок равномерна, в массе полимера как в случае цеолитов, так и в случае кремнезема.

În timpul prelucrării polietilenei de densitate joasă sub formă de filme tubulare subțiri, apare fenomenul de blocare a suprafețelor interioare care vin în contact [1—9]. Societatea Americană pentru Testarea Materialelor definește blocarea ca „o lipire (aderență) dintre două straturi ale materialelor plastice, care poate să apară sub presiune, în timpul depozitării sau al folosirii acestora" [4].

Fenomenul de blocare se manifestă și la alți polimeri, ca: polipropilenă, copolimeri etilenă—acetat de vinil etc.

Datele din literatură arată că blocarea filmelor tubulare este influențată atît de structura și proprietățile polimerilor (masa moleculară, ramificațiile scurte, cristalinitatea, dimensiunile sferulitelor), cît și de condițiile de extrudere (temperatura și viteza de extrudere, raportul de suflare, distanța dintre duza și rolele de aplatizare, temperatura ambiantă [1, 4—6, 8, 9]. Pentru micșorarea fenomenului de blocare a filmelor tubulare de polimeri se folosesc aditivi care se introduc în polimeri fie în timpul fabricării acestora [6, 10], fie prin compoundare [9—13].

Aditivii utilizați ca agenți de antiblocare se împart în două grupe mari:

1. Aditivi cu funcții de lubrefiere [5, 6, 14, 15], care sînt substanțe organice care conțin o grupă polară la capătul lanțului hidrocarbonat. În timpul cristalizării macromoleculelor polimerului, moleculele aditivului migrează la suprafața filmului, formîndu-se astfel un strat superficial orientat cu grupa polară la suprafața acestuia. În acest mod se reduce contactul dintre cele două fețe interioare ale filmului tubular de polimeri și astfel se micșorează gradul de blocare. Dintre aditivii cu funcții de lubrefiere se cunosc: amide ale acizilor grași, săruri metalice ale acizilor grași (stearatul de calciu), esteri ai polialcoolilor, copolimeri ai acetatului de vinil cu anhidrida maleică sau cu etilena, alchil—amine etc. Pentru aditivarea polietilenei se folosesc atît amide ale acizilor grași nesaturați (oleamida și erucamida), în vederea îmbunătățirii proprietăților de alunecare, cît și amide saturate corespunzătoare (stearamida și behenamida), cu rol de agenți de antiblocare [5, 6, 15].

Dr. ing. VIORICA DOBRESCU, Centrala de Prelucrare Mase Plastice — București.
Ing. GEORGETA ANDREI, chim. STANA PIȚĂ, ing. AURICA CÎMPEANU, subing. VICTORIA CONSTANTINESCU și dr. ing. CONSTANTIN ANDREI, ICECHIM, Secția de Cercetare—Brazi.
Dr. fiz. MIHAI POPESCU, Institutul de Fizică—Măgurele.
Chim. EMIL ANTON, Centrul de Cercetări—Rm. Vîlcea.

2. Aditivi care reduc suprafaţa de contact polimer-polimer, formaţi din compuşi anorganici, ca: silicea sintetică, silicea diatomitică, zeoliţi, carbonatul de calciu, silicatul de magneziu etc. [5—7, 9—11, 14, 16—20]. Prin folosirea acestor aditivi se măreşte rugozitatea filmului şi astfel se reduce contactul dintre feţele interioare ale filmului tubular [1, 6, 7]. Prin utilizarea unei tehnici speciale cu ajutorul microscopiei cu interferenţă prin reflexie şi al microscopiei electronice de baleiaj, s-a pus în evidenţă formarea unor proeminenţe globulare pe suprafaţa filmelor de polietilenă aditivată, cu 0,2% silice [7]. Aceste proeminenţe globulare duc la menţinerea de goluri de aer între suprafeţele filmului tubular, reducîndu-se astfel suprafaţa de contact. Dintre compuşii anorganici utilizaţi ca agenţi de antiblocare pentru polietilenă, cel mai des utilizate sînt silicea obţinută pe cale umedă — Syloid (Grace), Gasil (Crosfield), FK 310 (Degussa), Ketjensil (Ketjen) [2, 3, 7, 13, 14, 19—22] — şi silicea diatomitică — Super Flossul (Johns-Manville Co.) [11, 23). Mai puţin folosită este silicea obţinută pe cale uscată — Aerosil (Degussa), Cab-O-Sil (Cabot Corp.) [9, 19, 24]. Pentru a fi folosiţi ca agenţi de antiblocare, aceşti compuşi anorganici trebuie să aibă anumite caracteristici fizico-chimice: puritate înaltă, dimensiunile particulelor mai mici de 10 μm, un grad înalt de dispersie, pentru a nu influenţa proprietăţile optice ale foliilor de polietilenă. De asemenea, silicea folosită ca agent de antiblocare trebuie să fie anhidră, pentru a împiedica formarea umidităţii în interiorul balonului în timpul procesului de extrudere.

În ultimul timp, pe lîngă tipurile de silice menţionate a început să fie folosite ca agenţi de antiblocare şi diferite tipuri de zeoliţi — A, P, X, Y [16—18] — care pot să conţină pînă la 27% apă, care nu este îndepărtată la temperatura de prelucrare a polimerului aditivat.

Cantitatea de agent de antiblocare care se introduce în masa de polimer, pentru a asigura deblocarea filmelor tubulare, este determinată de natura acestuia. Astfel, pentru a se obţine filme tubulare cu proprietăţi de antiblocare corespunzătoare, este necesară aditivarea polietilenei cu 0,05—0,2% Syloid [25], cu 0,1—0,2% silice FK 310 [2, 3, 17], cu 0,1—0,5% Aerosil 380 [26] sau cu 0,05—0,1% zeoliţi de tip A, P, X, Y [16—18].

Prin adăugarea produşilor anorganici menţionaţi, are loc o creştere a opacităţii filmelor obţinute (pentru fiecare 1 000 p.p.m. antiblocant adăugat opacitatea creşte cu ~1%) [15].

În lucrare se prezintă unele cercetări referitoare la aditivarea polietilenei cu două tipuri de zeoliţi, fabricaţi de Centrul de Cercetări, Rîmnicu-Vîlcea şi un zeolit fabricat de Degussa. Dispersia zeoliţilor în filmul de polietilenă s-a comparat cu dispersia silicei FK 310 folosită în mod curent la aditivarea polietilenei de densitate joasă.

Partea experimentală

Pentru încercările experimentale de aditivare a polietilenei cu agenţi de antiblocare a fost folosită o polietilenă de joasă densitate fabricată la Combinatul Petrochimic—Brazi (tip ROPOL), cu indice de fluiditate de 1,80 g/10 min.

În calitate de agenţi de antiblocare au fost folosite două tipuri de zeoliţi fabricaţi de Combinatul Chimic Rm. Vîlcea (P_1 şi P_2) şi un zeolit fabricat de Degussa—R.F.G. (P_3). Rezultatele obţinute în cazul dispersiei zeoliţilor în polietilenă au fost comparate cu cele obţinute prin folosirea ca agent de antiblocare a silicei FK 310.

În tabelul 1 se prezintă caracteristicile fizico-chimice ale agenţilor de antiblocare folosiţi la aditivarea polietilenei.

Tabelul 1

CARACTERISTICILE FIZICO-CHIMICE ALE ZEOLIŢILOR P_1, P_2, P_3 ŞI ALE SILICEI FK 310

Caracteristici	Denumire agent de antiblocare			
	silice FK 310	zeolit P_1	zeolit P_2	zeolit P_3
Distribuţia dimensiunii de particule, %:				
0,5—1 μm	16,3	8,1	10,0	19,6
1—2 μm	76,4	80,4	80,0	70,2
2—3,5 μm	7,3	9,0	8,2	10,2
3,5—10 μm	—	2,5	1,8	—
Greutate volumetrică, g/l	130	485	378	450
Pierdere la calcinare, %	5,0*	20,5**	22,9**	20**
SiO_2, %	99,0	33,0	36,0	42,0
Al_2O_3, %	0,5	29,0	24,0	36,0
Na_2O, %	0,02	17,5	17,1	22,0

* 2 h la 1000°C
** 1 h la 800°C.

Dimensiunile de particule pentru agenţii de antiblocare folosiţi au fost determinate prin folosirea microscopului optic Ortholux (Leitz). Structura zeoliţilor a fost determinată prin difracţie de raze X, utilizîndu-se un difractometru Simens Kristalloflex.

Aditivarea polietilenei cu zeoliţi şi silice s-a efectuat prin tehnica obţinerii în prealabil a unor preamestecuri „master-batches". Aceste preamestecuri au fost obţinute în amestecătoare Bridge-Banbury, la temperatura de 140°C, timpul de amestecare fiind de 8 min. Conţinutul de zeolit în aceste preamestecuri a variat între 1,25 şi 15%. Pe lîngă agentul de antiblocare, s-a folosit la aditivare şi un antioxidant (Topanol OC). Preamestecurile granulate au fost diluate cu polietilenă neaditivată, pînă la un conţinut de 0,125% zeolit şi 0,3% silice. Polietilena astfel aditivată s-a filmat pe un extruder de laborator tip IDDON, la temperatura de 170°C, obţinîndu-se filme cu grosimea de 0,04 mm.

Gradul de dispersie a zeoliţilor şi a silicei în filmul de polietilenă s-a urmărit prin obţinerea de fotografii la microscopul Ortholux (Leitz), cu lumină transmisă la două măriri: 180× şi 450×.

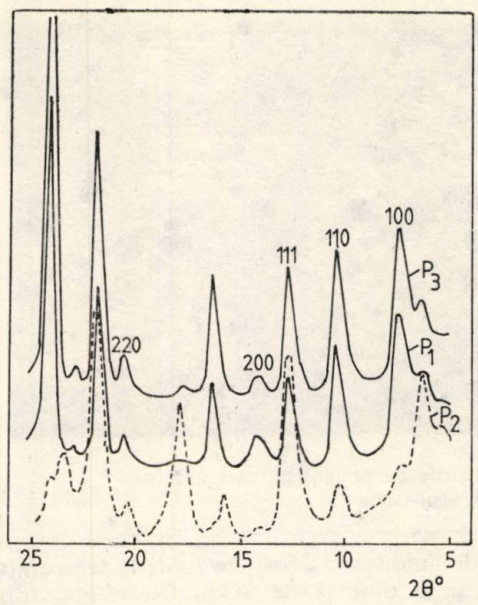


Fig. 1. Diagrame de difracție de raze X pentru zeoliții P_1, P_2 și P_3.

Efectul de antiblocare a zeoliților a fost apreciat prin determinări de grad de blocare și de coeficienți de frecare (COF). Gradul de blocare reprezintă forța necesară separării suprafețelor interioare ale filmului tubular blocat și se exprimă în g/cm² [4, 5, 27]. Gradul de blocare a filmelor aditivate s-a determinat cu o balanță dinamometrică tip Davenport, conform ASTM D 1893-72. Platanele au dimensiunile de 75×100 mm și viteza de tragere a platanului superior de 3,6 cm/min.

Coeficienții de frecare (COF) dintre suprafețele interioare ale filmului tubular au fost determinați prin metoda planului înclinat, conform metodei de lucru indicate în colecția ICI „ALKATENE" nr. 55 T.

Opacitatea și luciul filmelor aditivate, în comparație cu filmul neaditivat, s-a determinat conform STAS 8179-75.

Rezultate și discuții

Din punct de vedere structural, probele P_1, P_2 și P_3 prezintă diagrame de difracție a razelor X caracteristice sitelor moleculare de tip zeolit (aluminosilicați de sodiu), așa după cum se observă din figura 1. În timp ce zeoliții P_1 și P_3 sînt de tip 4A, proba P_2 este de tip 13X.

Rezultatele obținute sînt în concordanță cu analiza chimică efectuată la cele trei probe de zeoliți (tabelul 1). Zeoliții P_1 și P_3, după analiza chimică a componentelor de bază, corespund la formula $Na_2O \cdot Al_2O_3 \cdot 2SiO_2 \cdot 4H_2O$, caracteristică zeolitului

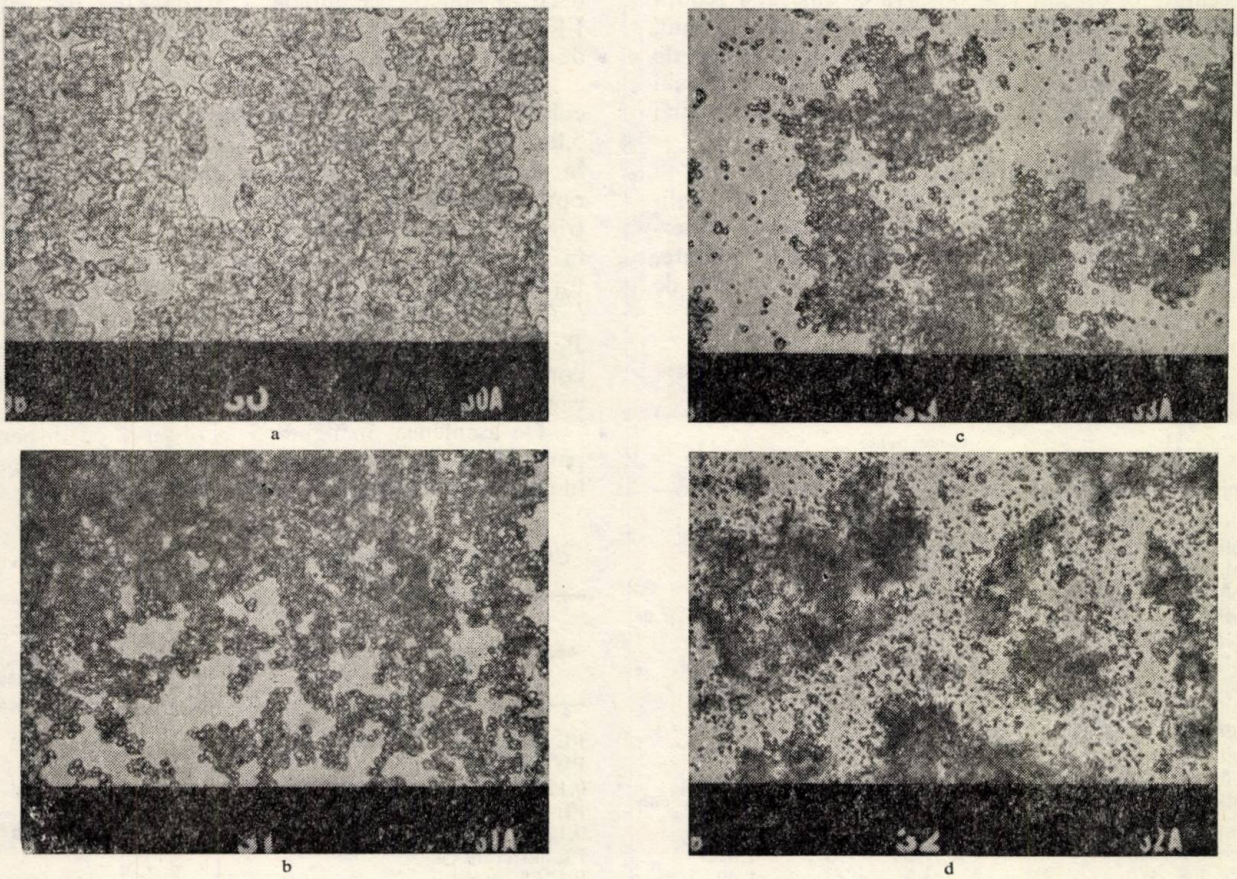
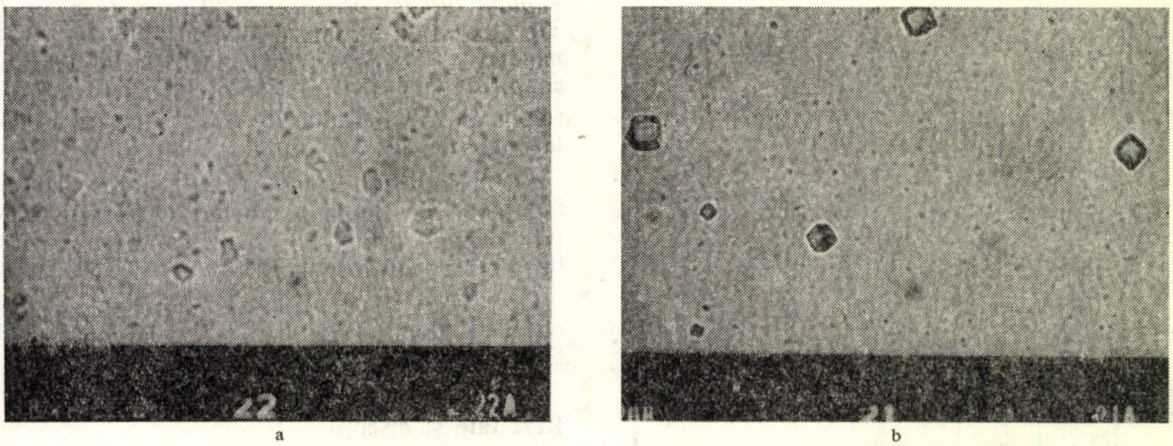


Fig. 2. Fotografii optice pentru:
a — silice FK 310; b — zeolit P_1; c — zeolit P_2; d — zeolit P_3.
Mărire 450x.



a b

Fig. 3. Dispersia agenților de antiblocare în preamestecurile de polietilenă care conțin: *a* — 5% silice FK 310; *b* — 2,5% zeolit P_1. Mărire 450x.

de tip 4A. Zeolitul P_2 corespunde la formula $1{,}2Na_2O \cdot Al_2O_3 \cdot 2{,}5SiO_2 \cdot 5{,}4H_2O$, caracteristică zeolitului de tip 13X.

Dimensiunile de particule pentru zeoliți P_1, P_2 și P_3 și silicea FK 310 au fost determinate prin măsurarea a 716 particule pentru fiecare agent de antiblocare pe fotografiile obținute la microscopul optic Ortholux. Aspectul microscopic al celor trei zeoliți și al silicei FK 310 se prezintă în figura 2.

Din analiza distribuției dimensiunii de particule prezentate în tabelul 1 se observă că silicea și zeoliții studiați au majoritatea particulelor de 0,5—2 μm. Zeolitul P_3 are particule cu dimensiuni maxime de 3,5 μm, în timp ce zeoliții P_1, P_2 au particule mai mari (pînă la 10 μm), într-o proporție de numai 2,5 și 1,8%.

Influența adaosului de 1,25—15% zeolit asupra viscozității în topitură a preamestecurilor de polietilenă obținute în amestecătorul Bridge s-a determinat prin măsurători de indici de fluiditate, (IF), conform ASTM D 1238-73. Măsurătorile de indici de fluiditate au fost efectuate la temperatura de 190°C și la o forță de 5 kgf. Rezultatele obținute s-au comparat cu cele determinate pentru preamestecurile care conțin1, 25—15% silice FK 310 (tabelul 2).

Din datele prezentate în tabelul 2 se constată că cei trei zeoliți nu modifică viscozitatea în topitură a polietilenei pe întregul interval de concentrații studiat, pe cînd în cazul folosirii silicei FK 310 se obțin preamestecuri cu indici de fluiditate mai mici decît al polietilenei inițiale. Un adaos de 10% silice FK 310 scade indicele de fluiditate al preamestecului de polietilenă la jumătate.

Dispersia particulelor de silice FK 310 și a particulelor de zeolit P_1 în preamestecurile care conțin 5,0% FK 310 și, respectiv, 2,5% zeolit P_1 se prezintă în figura 3. Fotografiile obținute cu microscopul optic Ortholux la aceeași mărire (450×) arată o distribuție uniformă a particulelor de zeolit și silice în preamestecul de polietilenă obținut în amestecătorul Bridge.

O distribuție uniformă a particulelor de zeoliți P_2 și P_3 s-a observat și la filmul de polietilenă care conține cantitatea de 0,125% zeoliți necesară deblocării filmului tubular (fig. 4).

De asemenea, în figura 5 se observă că dispersia particulelor de zeoliți este similară cu cea obținută în cazul aditivării polietilenei cu 0,3% FK 310 (fig. 5).

Tabelul 2

INDICI DE FLUIDITATE PENTRU PREAMESTECURILE DE POLIETILENĂ CARE CONȚIN ZEOLIȚI ȘI SILICE

Antiblocant	Concentrație, %	IF, g/10 min
—	—	1,80
Zeolit P_1	1,25	1,80
Zeolit P_1	5,0	1,82
Zeolit P_1	10,0	1,80
Zeolit P_1	15,0	1,83
Zeolit P_2	1,25	1,85
Zeolit P_2	5,0	1,87
Zeolit P_2	10,0	1,88
Zeolit P_2	15,0	1,87
Zeolit P_3	1,25	1,85
Zeolit P_3	5,0	1,86
Zeolit P_3	10,0	1,82
Zeolit P_3	15,0	1,80
Silice FK 310	1,25	1,67
Silice FK 310	3,0	1,49
Silice FK 310	5,0	1,32
Silice FK 310	10,0	0,90
Silice FK 310	15,0	0,67

Tabelul 3

CARACTERISTICILE FILMELOR DE POLIETILENĂ ADITIVATE CU ZEOLIȚI (P_1, P_2, P_3) ȘI SILICE FK 310

Agent de antiblocare	Caracteristici			
	grad de blocare, *g*	coeficient de frecare dinamic	opacitate, %	luciu, unități
PE neaditivată	40,4	1,1	5,4	80,2
PE aditivată cu 0,125% zeolit P_1	6,8	0,12	7,4	66,5
PE aditivată cu 0,125% zeolit P_2	13,6	0,11	6,4	66,3
PE aditivată cu 0,125% zeolit P_3	9,4	0,12	6,3	65,0
PE aditivată cu 0,3% silice FK 310	8,0	0,27	8,5	67,3

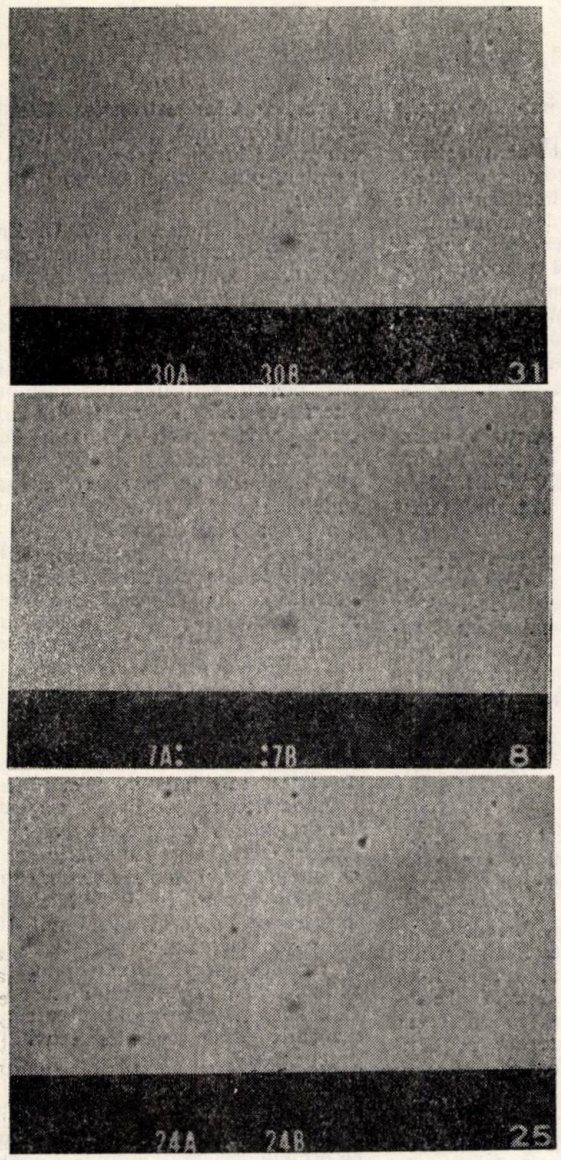


Fig. 4. Dispersia agenţilor de antiblocare în filmul de polietilenă:
a — PE neaditivată; *b* — PE aditivată cu 0,125% zeolit P_2; *c* — PE aditivată cu 0,125% zeolit P_3. Mărire 450×.

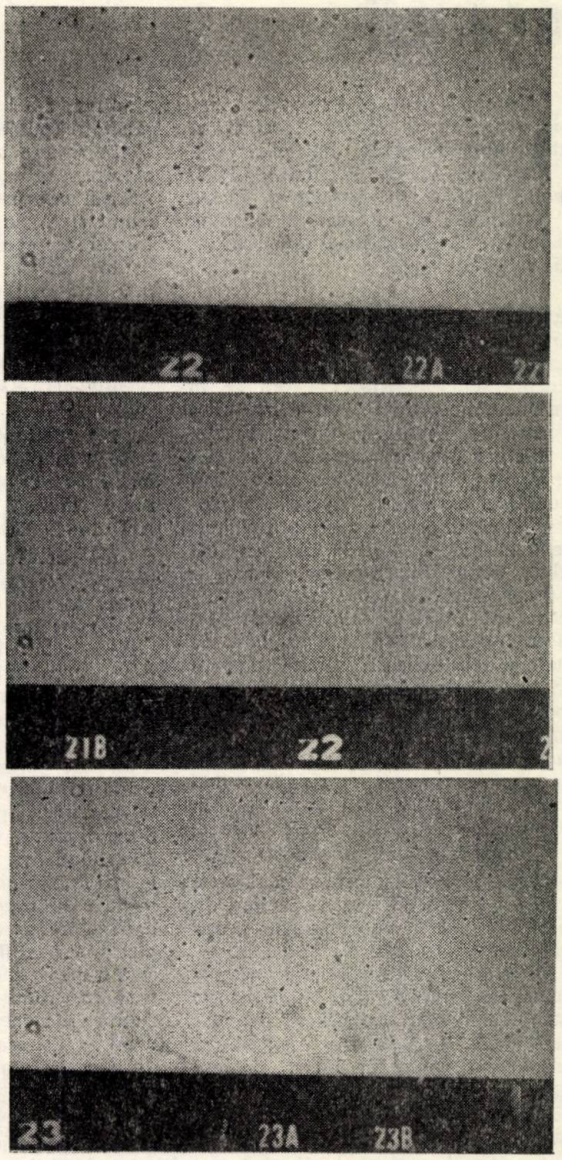


Fig. 5. Dispersia agenţilor de antiblocare în filmul de polietilenă:
a — PE aditivată cu 0,3% silice FK 310; *b* — PE aditivată cu 0,125% zeolit P_2; *c* — PE aditivată cu 0,125% zeolit P_3. Mărire 180×.

Caracteristicile de antiblocare ale filmului de polietilenă aditivată cu 0,125% zeoliţi P_1, P_2, P_3 sau cu 0,3% silice FK 310 scad faţă de filmul neaditivat (tabelul 3). Această scădere a caracteristicilor de antiblocare, exprimate prin grad de blocare şi coeficienţi de frecare, este aproximativ aceeaşi pentru cele două tipuri de agenţi de antiblocare. Adaosul de 0,125% zeoliţi sau 0,3% silice FK 310 nu a condus la modificări importante ale proprietăţilor optice ale filmului aditivat.

Bibliografie

1. BIRKS, A. M., Plastics Technol., **23**, nr. 8, 1977, p. 131.
2. * * * Rev. Gen. Caout. Plast., **50**, nr. 12, 1973, p. 998.
3. * * * Offic. Plastiques, nr. 229, 1974, p. 862.
4. VITALIS, E. A., Encycl. Polym. Sci. Technol., **2**, 1965, p. 529.
5. LAMBERT, B. şi MACHON, J. P., Brit. Plastics, **44**, nr. 11, 1971, p. 81,
6. HORNE, S. E. şi SUAREZ, J. J., SPE J, **25**, nr. 11, 1969, p. 34.
7. GRIFFIN, G. J. L., Appl. Polymer Symp., nr. 16, 1971, p. 67.
8. WANZEK, R., Kunststoffe, **69**, nr. 6, 1979, p. 341.
9. HORUN, S., „Aditivi pentru prelucrarea polimerilor" (Seria „Polimeri"), Ed. Tehnică, Bucureşti, 1978, p. 19.
10. GILBERT, R. E., LYNCH, T. J. şi ROWATT, R. J., Brevet S.U.A. nr. 4169826, 1979 şi Brevet S.U.A., nr. 4174330, 1979.
11. * * * Brevet Anglia, nr. 1113082, 1968.
12. TOY, G. R. şi KRASNOV, M. E., Brevet S.U.A., nr. 3028355, 1962.
13. FERCH, H., Polymers, Paint Colour J., **167**, 1977, p. 224.
14. MACIASZEK, S., Chemik, 34 nr. 2, 1981, p. 41.
15. RINKER, J. W., Pap. Synth. Conf., [Proc.], 1979, p. 129.
16. BODE, R., REISSERT, A., TURK, G. şi STRACK, H., Brevet Anglia, nr. 2027036 A, 1980.
17. * * * Prospect „Silice precipitată şi silicaţi", DEGUSSA, 1984.
18. TURK, G., STRACK, H., REISSERT, A. şi BODE, R., Brevet Brazilia PI 7904760, 1980.
19. WAGNER, M. P., Addit. Plast., **1**, 1978, p. 9.
20. FERCH, H., Prog. Org. Coat., **9**, nr. 2, 1981, p. 135.
21. BODE, R., Kunststoffe, **68**, nr. 2, 1978, p. 71.
22. MAAT, H. J. şi EBREGT, J., Brevet Franţa, nr. 1483791, 1966.
23. MATTHEWS, S. B., LOREDO, T. A., KNOX, W. H. şi SIMMONS, H. F., Brevet S.U.A., nr. 4277594, 1981.
24. BINS, P. R., Pap. Synth. Conf. Proc., 1980, p. 187.
25. * * * Prospect „Agenţi de antiblocare pentru filme din materiale plastice", SYLOID (Grace), oct. 1971.
26. * * * Prospect „AEROSIL" (Degussa), iun. 1978.
27. UMMINGER, O., Kunststoffe, **42**, 1952, p. 169.

Intrat în redacţie: 30.IX.1985

recenzii

* * * Spectral Atlas of Polycyclic Aromatic Compounds. **Atlas spectral al combinaţiilor aromatice policiclice.** Ed. W. Karcher, R. J. Fordham, J. J. Dubois, P. G. J. M. Glaude şi J. A. M. Ligthart D. Reidel Publishing Company, Dodrecht-Boston-Lancaster, 1985, 818 pag.

Poluarea crescîndă a mediului înconjurător, datorită dezvoltării rapide a industriei, a agriculturii intensive, transporturilor etc. îngrijorează din ce în ce mai mult societatea, problema fiind cea mai acută în ţările industrializate, dar devenind tot mai actuală şi în celelalte ţări, pe măsura dezvoltării lor. Pretutindeni se adoptă legislaţii îndreptate spre eliminarea sau cel puţin limitarea eficientă a acestui fenomen. O condiţie obligatorie în acest context o constituie existenţa unor metode adecvate de analiză şi control, care să permită determinarea rapidă a gradului de poluare a aerului, apei, solului, alimentelor etc. cu o precizie satisfăcătoare. Elaborarea unor asemenea metode de identificare şi determinare a poluanţilor organici în mediul înconjurător reprezintă o sarcină deosebit de dificilă, avînd în vedere faptul că este vorba de un număr mare de substanţe, care, adesea, pot fi similare ca structură şi proprietăţi.

Întocmirea atlasului recenzat se înscrie în cadrul eforturilor ce se depun în domeniul enunţat, abordîndu-se grupa combinaţiilor aromatice policiclice — atît hidrocarburi cît şi compuşi heterociclici. Este cunoscut faptul că aceste substanţe, care se formează ca produse secundare la arderea sau degradarea materialelor organice în diferite procese industriale, sînt deosebit de periculoase, prezentînd proprietăţi cancerigene şi mutagene.

În atlas sînt incluse 43 de substanţe, derivaţi ai carbazolului, antracenului, fenantrenului, fluorantenului, pirenului, tiofenului, crisenului, antantrenului şi perilenului. Pentru fiecare din aceste substanţe, se indică sursele corespunzătoare de poluare, locul de apariţie în mediul înconjurător, proprietăţile fizico-chimice, spectrele ultraviolete, spectrele de emisie, inclusiv cele de fluorescenţă la temperatura camerei şi de fluorescenţă/fosforescenţă la temperaturi scăzute, spectrele de masă, de rezonanţă magnetică nucleară şi cele în IR. Pentru a evita surse de erori, toate spectrele incluse în atlas au fost înregistrate din nou, în condiţii specificate în mod detaliat şi nu s-au reprodus cele existente în literatură. Ca etaloane, s-au folosit substanţe cu puritate de peste 99% (în majoritatea cazurilor puritatea etaloanelor a fost de peste 99,5%). Se indică literatura cu privire la sinteza şi purificarea etaloanelor utilizate. Pentru a înlesni utilizarea prezentei culegeri, întregul material este grupat pe substanţe, adică pentru fiecare substanţă se dau, consecutiv, tabelele privind răspîndirea, datele privind influenţa asupra sănătăţii (publicate pînă la finele anului 1982) şi alte aspecte ale activităţii biologice, urmate de toate spectrele. Atlasul cuprinde o bibliografie de 413 trimiteri şi un index de subiecte.

Lucrarea recenzată furnizează specialiştilor din ţara noastră preocupaţi de protecţia mediului înconjurător şi, mai ales, specialiştilor din industria chimică şi petrochimică un material valoros pentru rezolvarea sarcinilor legate de identificarea şi dozarea agenţilor poluanţi.

* * * Kataliticeskie reacţii v jidkoi faze. **Reacţii catalitice în fază lichidă.** Redactor D. V. SOKOLSKII. Editura „Nauka" a R.S.S. Kazahe, Alma-Ata, 1985, 220 pag.

Cartea este o culegere de referate de sinteză şi referate plenare care au fost prezentate în cadrul celei de-a VI-a Conferinţe unionale privind reacţiile catalitice în fază lichidă. Conferinţa a avut drept scop dezbaterea principalelor realizări în domeniul catalizei eterogene şi omogene în fază lichidă. O atenţie deosebită a fost acordată procedeelor catalitice de hidrogenare, dehidrogenare, oxidare, hidrogenoliză, policondensare şi cercetării proceselor de adsorbţie. S-au discutat, de asemenea, problemele corespondenţei structurale şi energetice în cataliza eterogenă, cinetica şi mecanismele hidrogenării şi oxidării combinaţiilor organice în fază lichidă. S-au prezentat rezultatele cercetărilor privind catalizatorii metalici, suporturile folosite, structura şi proprietăţile fizico-chimice ale catalizatorilor, cu un accent deosebit asupra catalizatorilor pe bază de complecşi ai metalelor.

Comunicarea academicianului Sokolskii este intitulată „Corespondenţa structurală şi energetică în procesul de hidrogenare" şi cuprinde rezultatele cercetărilor privind hidrogenarea compuşilor nesaturaţi cu duble şi triple legături, nitroderivaţilor şi cetonelor, cu diferiţi agenţi şi folosind o serie de catalizatori. În lucrarea lui B. A. Jubanov „Unele probleme privind policondensarea catalitică" avînd drept scop elaborarea de metode noi de sinteză a unor polimeri termostabili şi găsirea unor căi de activare a monomerilor pentru aceştia, s-a studiat rolul important al solventului în aceste procese; s-a arătat că formarea poliimidelor macromoleculare solubile este posibilă în solvenţi protici polari. S-a tras concluzia că în cazul catalizei cu compuşi electrofili efectul catalitic se datorează prezenţei protonului activ în combinaţia diamină—catalizator—fenol, iar în cazul catalizei cu compuşi nucleofili — protonului activ în combinaţia anhidrido-catalizator-fenol. Se arată că prin alegerea adecvată a sistemului catalitic se pot obţine polimeri cu un ansamblu de proprietăţi dorite.

Referatul lui N. K. Nadirov, A. M. Aşirov şi S. A. Beznosiuk intitulat „Cinetica şi mecanismul hidrogenării catalitice a zaharurilor" descrie o serie de ecuaţii cinetice şi rezolvarea lor matematică. Rezultatele obţinute simplifică considerabil optimizarea proceselor de hidrogenare, şi se dă un exemplu pentru cazul hidrogenării zaharurilor.

Lucrarea aparţinînd lui G. D. Zakumbaevei este consacrată influenţei naturii suportului asupra proprietăţilor catalizatorilor metalici, mai ales a celor pe bază de ruteniu, iridiu şi rodiu. Metalele sub formă de cationi reprezintă centri foarte selectivi de adsorbţie şi cataliză, dar pentru activarea hidrogenului cu viteză suficient de ridicată sînt necesari centri activi de metal neionizat. Pe baza rezultatelor cercetării în problema „Legile de bază ale interacţiunii gazelor simple (H_2, CO, NO, O_2) cu metale din grupa VIII", N. M. Popova trage concluzia că dintre particularităţile adsorbţiei de gaze cea mai importantă este polarizarea lor avansată, pînă la formare de radicali, ceea ce reduce energia de rupere a legăturii care reacţionează. Iu. S. Mardaşov în referatul intitulat „Structura sistemelor metal-suport" analizează interacţiunea particulelor de metal cu suprafaţa suportului, subliniind complexitatea problemei şi un număr mare de factori care intervin, ceea ce impune un mod nou de abordare a cercetărilor. „Hidrogenarea enantioselectivă pe catalizatori eterogeni şi catalizatori pe bază de combinaţii complexe ale metalelor" este titlul lucrării lui E. I. Klabunovski în care se arată că în ultimii 10 ani acest gen de cataliză s-a dezvoltat de la faza de lucrări izolate pînă la cea actuală, cînd există posibilitatea elaborării unor sisteme catalitice care permit realizarea unei enantioselectivităţi de practic 100%. Lucrarea are un caracter de sinteză.

Analizînd mecanismele hidrogenării, Ia. A. Dorfman arată că metoda de modelare cu orbitali, bazată pe regulile Woodward-Hoffmann, cu toate că admite o serie de aproximări, poate fi utilă pentru aprecierea calitativă a mecanismelor şi alegerea catalizatorului, datorită simplităţii ei.

V. A. Golodov prezintă sub titlul „Activarea oxidului de carbon cu complecşi ai metalelor: reacţii stoichiometrice şi catalitice" o trecere în revistă privind unele aspecte ale chimiei C_1.

Referatul lui A. B. Fasman şi colaboratorii: „Structura şi proprietăţile fizico-chimice ale catalizatorilor metalici cu grad ridicat de dispersie" conţine rezultatele cercetării catalizatorilor de tip Ni-Raney efectuate în vederea creării unei baze ştiinţifice a alegerii promotorilor în locul metodelor empirice practicate în prezent.

Procesele catalitice în fază lichidă au o mare însemnătate în cercetarea chimică şi petrochimică din ţara noastră, ca şi în practica industrială, de aceea culegerea recenzată poate fi recomandată specialiştilor în aceste probleme ca fiind foarte utilă şi actuală.

TAMARA AMBRUŞ

CARMEN SĂNDULESCU
RADU GIURCĂ
ELISABETA GHERGHEAȚĂ
MELANIA ARSENE

Obținerea unor preparate cu activitate catalazică de origine microbiană

II. Extracția catalazei prin liza enzimatică

C.Z.: 66.097.3:577.15

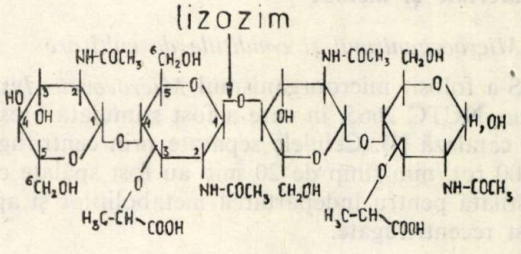
Extracția catalazei din celule de Micrococcus lysodeikticus a fost realizată prin liză enzimatică cu lizozim purificat și albuș de ou deshidratat. A fost urmărită dinamica de extracție a enzimei în funcție de concentrația lizozimului și a clorurii de sodiu din mediu. Folosindu-se concentrații de 40 și 80 μg lizozim purificat/ml și, respectiv 2 mg albuș deshidratat/ml, într-un mediu conținînd NaCl 1%, s-a realizat o extracție eficientă a conținutului celular. S-au obținut extracte proteice cu activități catalazice de peste 10 000 UI. Creșterea concentrației de NaCl la 2% a avut ca urmare scăderea vitezei de liză a pereților celulari și a concentrației de proteină solubilă extrasă.

Extraction of catalase from Micrococcus lysodeikticus cells was performed by enzymatic lize with purified lizozime and dried egg white. The rate of enzyme extraction was investigated, function of the concentration of lizozime and sodium chloride in the medium. By using concentrations of 40 and 80 μg purified lizozime/ml and 2 mg dried egg white/ml, respectively, in a medium containing 1% NaCl, an efficient extraction of the cell content was performed. Proteic extracts with catalasic activities higher than 10,000 UI were obtained. An increase of NaCl concentration to 2% caused the decrease of the cell walls lize rate and of the concentration of soluble protein extracted.

Экстракция каталазы из клеток Micrococcus lysodeikticus осуществлялась энзиматическим лизом с помощью очищенного лизозима и дегидратированного яйчного белка. Была исследована динамика экстракции энзима в зависимости от концентрации лизозима и хлористого натрия в среде. Используя концентрации 40 и 80 μг очищенного лизозима/мл и соответственно 2 мг дегидратированного белка/мл в среде, содержащая 1% NaCl, была достигнута эффективная экстракция клеточного содержимого. Были получены протеиновые экстракты с каталазной активностью свыше 10000 МЕ. Увеличение концентрации NaCl до 2% привело к понижению скорости лиза клеточных перегородок и концентрации экстрагируемого растворимого протеина.

Catalaza (EC. 1.11.1.6) poate fi obținută prin biosinteză de către *Micrococcus lysodeikticus*, bacterie Gram-pozitivă [1]. Enzima este prioritar intracelulară, fiind distribuită la nivelul peroxizomilor. Prin urmare, este necesară lizarea membranelor în vederea extracției conținutului celular.

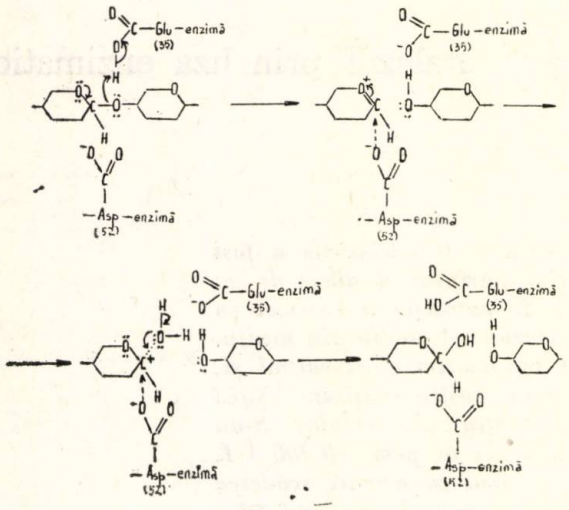
În cazul bacteriilor Gram-pozitive, pereții celulari prezintă o structură rigidă, rezistentă la dezintegrare prin agenți mecanici sau fizico-chimici. Componentul major al pereților celulari pentru acest tip de microorganisme este peptidoglicanul, care reprezintă 80—90% din substanța uscată. Partea glucidică a peptidoglicanului constituie substratul pentru lizozim (muramidaza), enzimă ce acționează specific asupra legăturilor β-1,4 dintre acidul muramic și resturile glucozamidice [2]:



Este o reacție de hidroliză ce decurge după următorul mecanism [3]: se produce inițial protonarea legăturii eterice de către gruparea carboxil a acidului glutamic, aminoacidul 35 în secvența de 129 aminoacizi a lizozimului. Atomul de carbon 1 devine ion

Biochim. CARMEN SĂNDULESCU, dr. biolog RADU GIURCĂ, biochim. ELISABETA GHERGHEAȚĂ și biochim. MELANIA ARSENE, ICECHIM — București, Institutul de Energetică Chimică și Biochimică.

carboniu şi este stabilizat de grupările carboxil ale acidului aspartic 52. Un ion hidroxil provenind din scindarea unei molecule de apă atacă ionul carboniu, terminînd scindarea:



Microorganismele gram-pozitive prezintă o sensibilitate deosebită la acţiunea lizozimului, care poate liza chiar şi celule aflate în faza staţionară de creştere, cînd pereţii celulari sînt îngroşaţi. Peptidoglicanul poate fi atacat şi de penicilină, care inhibă treapta terminală în biosinteza mureinei (formarea punţilor peptidice) putînd liza doar celulele în faza de dezvoltare logaritmică [4].

Eficacitatea lizei pereţilor celulari este diferită în funcţie de natura microorganismului. *Micrococcus lysodeikticus* este deosebit de susceptibil la acţiunea lizozimului, servind drept test pentru determinarea activităţii acestei enzime [5]. Prezenţa clorurii de sodiu în anumite concentraţii favorizează reacţia, prin modificările conformaţionale ce se produc la nivelul substratului macromolecular, ceea ce duce la scăderea K_M aparent. A fost studiată extracţia catalazei din celulele de *Micrococcus lysodeikticus* în urma lizei cu lizozim. S-a urmărit influenţa concentraţiei de lizozim şi a clorurii de sodiu asupra extracţiei catalazei. Liza pereţilor celulari s-a realizat şi cu albuş de ou, sursă bogată în lizozim, la două concentraţii de clorură de sodiu în mediul de extracţie.

Partea experimentală

Materiale şi metode

Microorganismul şi condiţiile de cultivare

S-a folosit microorganismul *Micrococcus lysodeikticus* NCTC 2665, în care a fost stimulată biosinteza de catalază [1]. Celulele separate prin centrifugare la 5000 rot./min timp de 20 min au fost spălate cu apă distilată pentru îndepărtarea metaboliţilor şi apoi au fost recentrifugate.

Determinarea activităţii catalazice

Activitatea catalazei s-a determinat prin metoda Asru [6]. S-a utilizat soluţie de perhidrol 30% H_2O_2 stabilizată (Merck). Activitatea enzimatică (AE) s-a exprimat în raport cu volumul extractului (μmoli H_2O_2/min/ml extract) iar activitatea specifică (AS) în raport cu proteina solubilă (μmoli H_2O_2/min/mg proteină).

Determinarea proteinei solubile

S-a utilizat metoda L o w r y [7]. Pentru realizarea curbei etalon s-a folosit albumină bovină, fracţiunea V (Fluka A.G.). Exprimarea concentraţiei proteinei s-a făcut în mg proteină/ml extract.

Condiţii pentru extracţia catalazei

Celulele spălate de *Micrococcus lysodeikticus* au fost suspendate în tampon fosfat 0,1 M, $pH = 7$, substanţa uscată celulară fiind de 33,5 mg/ml mediu de extracţie. Pentru liza pereţilor celulari s-a utilizat lizozim cristalizat (ICN Pharmaceuticals), în concentraţii de 80 şi 40 μg/ml şi albuş de ou deshidratat, în concentraţie de 2 mg/ml.

Extracţia s-a realizat la 37°C în vas cu agitare magnetică constantă. Prin agitare s-a realizat o suspensie celulară omogenă care a căpătat o consistenţă vîscoasă pe măsura avansării reacţiei de liză. S-au folosit două concentraţii de clorură de sodiu: 1 şi 2%. Reacţia enzimatică a fost oprită prin răcire la 0°C. Probele prelevate la diferite intervale (5, 10—50 min) au fost centrifugate la 12 000 rot./min supernatantele obţinute reprezentînd extractele proteice totale cu activitate catalazică.

Rezultate şi discuţii

Extracţia catalazei cu lizozim purificat

Influenţa concentraţiei de lizozim. Pentru liza pereţilor celulari, s-au utilizat concentraţii de lizozim de 80 şi 40 μg/ml. La concentraţia de 80 μg/ml în mediu de extracţie conţinînd clorură de sodiu 1% s-au obţinut activităţi maxime după 15 min de liză (fig. 1 şi 2). S-a realizat o extracţie eficientă a conţinutului celular, fapt reflectat de concentraţia ridicată de proteină solubilă în extractul proteic total (5 mg/ml). Activitatea catalazică maximă determinată a pre-

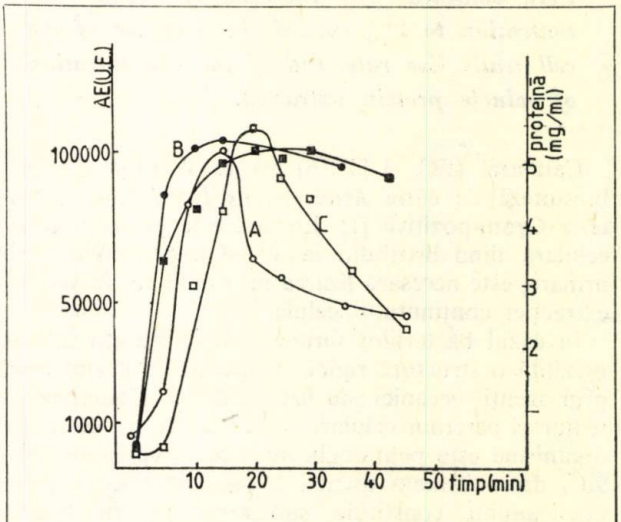


Fig. 1. Influenţa concentraţiei de lizozim asupra extracţiei catalazei din celulele de M. lysodeikticus:

A — activitate enzimatică (concentraţie lizozim 80 μg/ml); *B* — proteină (concentraţia lizozim 80 μg/ml); *C* — activitate enzimatică (concentraţie lizozim 40 μg/ml); *D* — proteină (concentraţie lizozim 40 μg/ml).

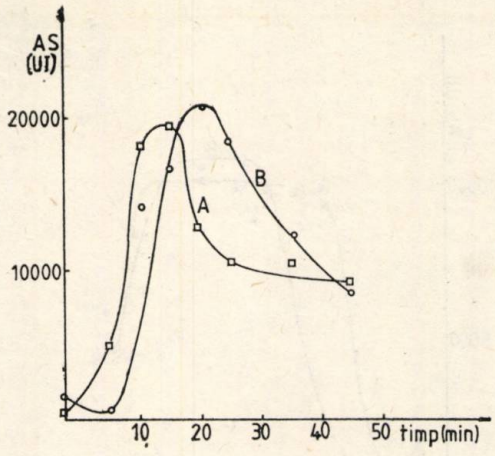


Fig. 2. Dinamica activității specifice în funcție de concentrația de lizozim:
A — activitate specifică (concentrație lizozim 80 μg/ml); *B* — activitate specifică (concentrație lizozim 40 μg/ml).

zentat valori mari (AE = 100 000 UE; AS = 19 700 UI). S-a constatat, însă, faptul că, la această concentrație de lizozim, depășirea cu numai 5 min a timpului optim de extracție are ca efect scăderea cu aproximativ 35% a randamentului de extracție. Materialul celular lizat devine foarte vîscos, ceea ce împiedică, probabil, transferul de masă al proteinei în supernatant [8]. O parte din enzima extrasă este adsorbită pe debriurile celulare, rezultînd un preparat imobilizat cu activitate catalazică (debriurile celulare constituind suportul).

Prin reproducerea experimentului la o concentrație de lizozim de 40 μg/ml în mediul de extracție s-au obținut activități catalazice mai scăzute (AE = = 40 000 UE; AS = 10 500 UI) dar situate pe un palier între 15—40 min de extracție (fig. 1 și 2), ceea ce mărește probabilitatea opririi reacției în condiții optime. Proteina solubilă extrasă a fost în acest interval cuprinsă între 3—4 mg/ml.

Influența concentrației de clorură de sodiu. S-au folosit două concentrații de clorură de sodiu (1 și, recpectiv, 2%) pentru a se vedea modul în care concentrația sării în mediul de extracție influențează extracția catalazei prin liză cu lizozim. S-a lucrat la o concentrație de lizozim de 80 μg/ml. Mărirea concentrației de clorură de sodiu de la 1 la 2% a avut ca urmare o scădere a cantității de proteină extrasă, ceea ce se poate interpreta în sensul scăderii solubilității proteinei la creșterea concentrației de sare (fig. 3). S-a constatat, de asemenea, o deplasare a maximului de extracție spre timpi mai mari, deci o scădere a vitezei de reacție (K_M aparent este mai mare în cazul concentrației de 2% clorură de sodiu în mediu) (fig. 3 și 4).

Extracția catalazei cu albuș de ou

Albușul de ou conține lizozim, constituind principala sursă de obținere a acestei enzime [5].

Folosindu-se o concentrație de 2 mg albuș deshidratat/ml mediu de extracție și clorură de sodiu 1%, s-a realizat o extracție eficientă a enzimei. Activitățile catalazice prezintă valori maxime după 15—

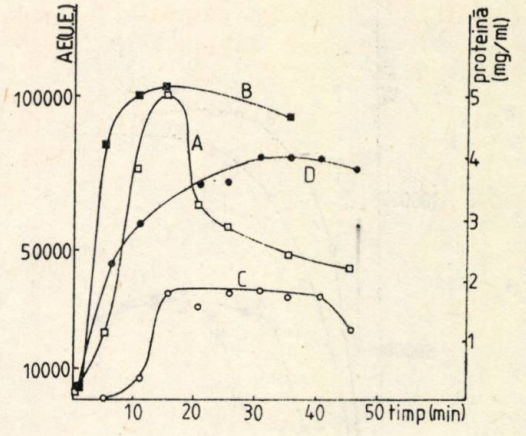


Fig. 3. Influența concentrației de clorură de sodiu asupra extracției catalazei din celulele de M. lysodeikticus cu lizozim:
A — activitate enzimatică (concentrație clorură de sodiu 1%); *B* — proteină (concentrație clorură de sodiu 1%); *C* — activitate enzimatică (concentrație clorură de sodiu 2%); *D* — proteină (concentrație clorură de sodiu 2%).

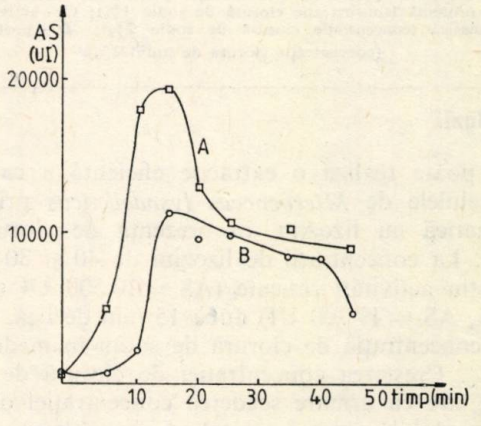


Fig. 4. Dinamica activității specifice în funcție de concentrația de clorură de sodiu, în procesul extracției cu lizozim:
A — activitate specifică (concentrație clorură de sodiu 1%); *B* — activitate specifică (concentrație clorură de sodiu 2%).

45 min de liză (fig. 5 și 6). La o concentrație de 2% clorură de sodiu, activitățile catalazice maxime s-au determinat după 30—40 min de liză. Și în cazul folosirii albușului de ou, se constată că maximul de extracție se atinge mai tîrziu atunci cînd concentrația de clorură de sodiu în mediu este de 2%. De asemenea, se remarcă faptul că intervalul în care liza enzimatică se poate opri fără ca randamentul de extracție să fie afectat este mai scurt (15 față de 30 min).

În ceea ce privește dinamica de extracție a proteinelor se constată, ca și în experimentele efectuate cu lizozim purificat, o scădere a vitezei de liză, precum și a concentrației de proteină atunci cînd concentrația de clorură de sodiu în mediu este de 2%.

Activitățile catalazice maxime determinate pentru o concentrație de 2 mg albuș deshidratat/ml mediu de extracție au avut valori de 10 000 UI, deci comparabile cu cele obținute cu lizozim purificat 40 μg/ml.

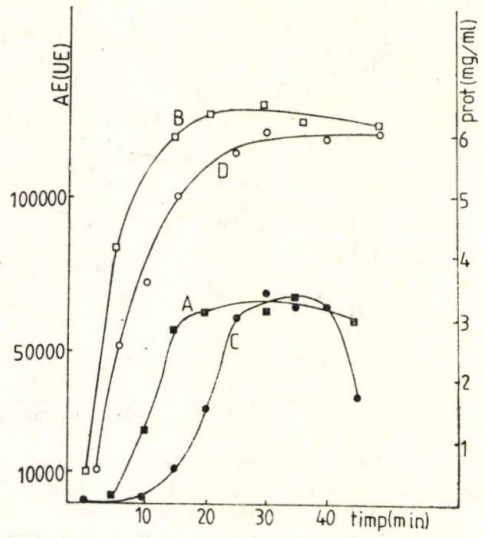


Fig. 5. Influenţa concentraţiei de clorură de sodiu asupra extracţiei catalazei din celulele de M. lysodeikticus cu albuş de ou deshidratat:
A — activitate enzimatică (concentraţie clorură de sodiu 1%); *B* — proteină (concentraţie clorură de sodiu 1%); *C* — activitate enzimatică (concentraţie clorură de sodiu 2%); *D* — proteină (concentraţie clorură de sodiu 2%).

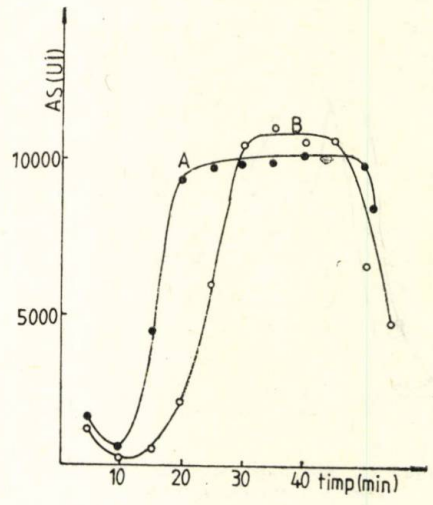


Fig. 6. Dinamica activităţii specifice în funcţie de concentraţia de clorură de sodiu în procesul extracţiei cu albuş de ou deshidratat:
A — activitate specifică (concentraţie clorură de sodiu 1%); *B* — activitate specifică (concentraţie clorură de sodiu 2%).

Concluzii

Se poate realiza o extracţie eficientă a catalazei din celulele de *Micrococcus lysodeikticus* prin liză enzimatică cu lizozim, în prezenţă de clorură de sodiu. La concentraţii de lizozim de 40 şi 80 μg/ml se obţin activităţi ridicate (AS = 10 500 UI şi, respectiv, AS = 19 700 UI) după 15 min de liză, atunci cînd concentraţia de clorură de sodiu în mediu este de 1%. Creşterea concentraţiei de clorură de sodiu la 2% are ca urmare scăderea concentraţiei de proteină solubilă extrasă, precum şi scăderea vitezei de liză.

Extracţia enzimei se poate realiza şi folosind albuş de ou deshidratat, ceea ce prezintă avantajul eliminării etapei de obţinere a lizozimului. La o concentraţie de 2 mg albuş de ou deshidratat/ml mediu de extracţie se obţin activităţi specifice de peste 10 000 UI, comparabile cu cele obţinute în cazul folosirii lizozimului purificat în concentraţie de 40 μg/ml.

Bibliografie

1. GIURCĂ, R., NICULESCU, S., SĂNDULESCU, C., BAY, E. şi ARSENE, M., Rev. Chim (Bucureşti), 36, nr. 8, 1985, p. 719.
2. DUMITRU, I. F. şi IORDĂCHESCU, D., „Introducere în enzimologie", Ed. Medicală, Bucureşti, 1981, p. 199.
3. HENDRICKSON, J. B., CRAM, D. J. şi HAMMOND G. S., „Chimie organică", Ed. Ştiinţifică şi Enciclopedică, Bucureşti, 1976, p. 1066.
4. ZARNEA, G., „Tratat de microbiologie generală", Ed. Academiei, R.S.R. Bucureşti, 1, 1983, p. 314.
5. VASILESCU, I., „Tehnologia şi aplicaţiile industriale ale enzimelor", Ed. Tehnică, Bucureşti, 1963, p. 158.
6. ASRU, S. K., Anal. Biochem., 47, 1972, p. 389.
7. LOWRY, O. H., ROSEBROUGH, N. J., FARR, L. A. şi RANDALL, R. J., J. Biol. Chem., 193, 1951, p. 165.
8. FISH, N. M., HARBON, S., ALLENBY, D. J. şi LILLY, M. D Eur. J. Appl., Microbial. Biotechnol., 17, 1983, p. 57.

Intrat în redacţie: 7.VIII.1985

brevete

PROCEDEU CONTINUU DE OBŢINERE A BIS-TIOUREIDELOR

Brevet R.S.R. nr. 74846

Invenţia se referă la un procedeu continuu de obţinere a bis-tioureidobenzenilor, produse fungicide larg utilizate în agricultură.

Procedeul constă în condensarea într-o primă fază a unui cloroformiat de alchil cu rodanura de potasiu. În faza a doua, amestecul rezultat se tratează cu o fenilendiamină, sub formă de soluţie saturată în acetonă. Temperatura în cele două zone de reacţie este cuprinsă între 10 şi 30° C; solventul organic folosit este acetona, cu maximum 0,5% apă; produsul finit rezultat, atît sub formă cristalină, cît şi sub formă de soluţie, se filtrează, pentru izolarea fazei cristaline, iar filtratul rezultat (cu concentraţia de 3—8% produs finit) se răceşte la temperaturi de —5° C pînă la +10° C şi se condensează în vacuum (la presiunea de 5—200 mm Hg), izolîndu-se apoi restul de produs finit prin filtrare.

Aplicarea invenţiei prezintă următoarele avantaje:

— se elimină formarea apelor reziduale;

— se obţin bis-tioureidobenzeni uşor de uscat şi cu puritate ridicată;

— se izolează rodamura de alchil, produs cu proprietăţi nematocide.

Dosar nr.: 100269 Int. Cl[3].: CO7C157/09
Data înregistrării: 23.02.1980 Titular: Combinatul Chimic—
Data publicării: 30.08.1983 Rîmnicu-Vîlcea

MARIAN DINU

Influența adaosurilor de cloruri alcaline asupra adsorbției pe rășini schimbătoare de ioni a cobaltului și a cuprului

C.Z.: 661.183.12:546.73 :546.56

Adsorbția pe rășină a Cu(II) și Co(II) în mediu de HCl a făcut obiectul a numeroase studii. S-a cercetat adsorbția elementelor Cu(II) și Co(II) în soluții neutre de $CuCl_2$ și $CoCl_2$ în prezența clorurilor de metale alcaline la concentrația de 0,1 N. S-a pus în evidență efectul cationului secundar asupra formelor de disociere a moleculelor de $CuCl_2$ și $CoCl_2$ în soluții apoase.

Adsorption of Cu(II) and Co(II) on resin in HCl medium was investigated in many papers. They dealt with the absorption of the elements Cu(II) and Co(II) in neutral solutions of $CuCl_2$ and $CoCl_2$ in the presence of alkaline metals chlorides at a concentration of O.1N. The effect of the secondary cation on the dissociation of $CuCl_2$ and $CoCl_2$ molecules in aqueous solutions was evidenced.

Адсорбция Cu(II) и Co(II) в среде HCl на смолах была предметом многочисленных исследований. Изучалась адсорбция элементов Cu(II) и Co(II) в нейтральных растворах $CuCl_2$ и $CoCl_2$ в присутствии хлоридов щелочных металлов при концентрации О, 1 И. Выявлено влияние вторичного катионна на разложение молекул $CuCl_2$ и $CoCl_2$ в водных растворах.

În lucrări anterioare, s-a arătat că este posibil să se purifice clorurile de cupru [1—6] și de cobalt [6—9, 10] și să se obțină un metal de înaltă puritate. Clorura cuprică se obține prin atacul metalului cu acid clorhidric, cu barbotare de aer sau apă oxigenată, adăugată picătură cu picătură. Clorura cobaltoasă se obține prin atacul electrochimic al cobaltului în soluția de HCl 6 N [6].

Coeficienții de repartiție λ_m și λ_v și tehnicile experimentale au fost descrise în [11].

1. *Repartiția* Cu(II) *între soluția* $CuCl_2$ *și rășinile* Dowex 1×8 și Dowex 50W × 8 [5, 6]

Cu(II), sub formă de clorură cuprică neutră și concentrată, nu este adsorbit pe rășinile Dowex 1×8 și Dowex 50W × 8. Adaosurile de cloruri alcaline modifică acest comportament.

În figura 1 se prezintă variația coeficientului de repartiție a λm Cu(II), în funcție de concentrația în $CuCl_2$ a soluției, exprimată în mg Cu/ml, pentru soluțiile de 0,1 N LiCl, 1 N NaCl și 0,1 N KCl neutre și rășină Dowex 50W × 8. Adsorbția pe rășină a Cu(II) crește cu volumul ionic al elementului alcalin.

Figura 2 prezintă variația coeficientului de repartiție a λ_m Cu (II) în sistemul soluție neutră de $CuCl_2$, la concentrația de 60 mg Cu/ml, în funcție de cantitatea de LiCl, pentru rășinile Dowex 1×8 și Dowex 50W × 8. În prezența LiCl, rășina Dowex 50W × 8 adsoarbe ionul cupric mai puternic decît rășina Dowex 1×8.

Pentru concentrații de litiu de 10—15 mg Li/ml, se observă o adsorbție considerabilă a cuprului pe rășinile cationice și anionice, respectiv, Dowex 50W × 8 și Dowex 1×8. Adsorbția cuprului pe

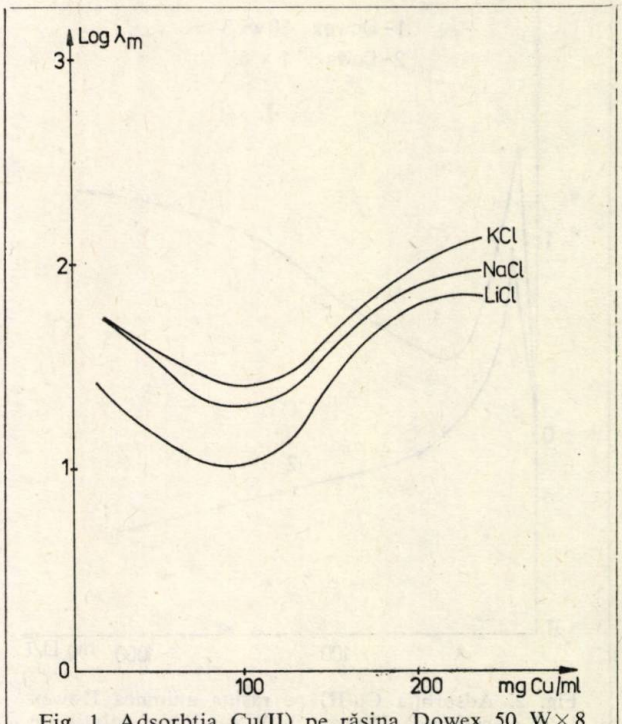


Fig. 1. Adsorbția Cu(II) pe rășina Dowex 50 W×8 în mediu de LiCl, NaCl și KCl 0,1 N, în funcție de concentrația în cupru bivalent.

Dr. ing. MARIAN DINU, Centrala Industrială pentru Mecanică Fină și Scule — București.

răşina anionică Dowex 1×8 arată că în soluţie există complecşi de forma $CuCl_3^-$ cu viaţă scurtă, ceea ce confirmă ipoteza lui Horne [12] şi ipoteza lui Nelson, Murase şi Krauss [13].

Pentru cantităţi crescînde de litiu adăugate soluţiei, complecşii amonionici dispar şi adsorbţia cuprului pe răşina anionică Dowex 1×8 scade. În acelaşi timp, se observă că adsorbţia cuprului pe răşina Dowex 50W × 8 (cationică) creşte.

Pentru ca să fie adsorbit pe răşina cationică, cuprul trebuie să se afle sub formă de complex cationic. Prezenţa ionilor de metal alcalin modifică esenţial echilibrele de disociere şi complexare ale clorurii cuprice, conducînd la complecşi cationici.

Experienţele de electroliză a clorurii cuprice în prezenţa clorurilor metalelor alcaline relevă că acestea permit obţinerea cuprului pe catod.

Electroliza soluţiilor apoase de clorură cuprică nu permite obţinerea unui depozit metalic pe catod [14], cu toate că potenţialul de oxido-reducere situează cuprul printre metalele uşor de depus în soluţii apoase [7].

Dacă se introduc în soluţia de clorură cuprică 350 mg Li/l sub formă de clorură de litiu, se obţine pe catod un depozit de cupru metalic. Cantităţi mai mici de clorură (sub 300 mg Li/l) nu conduc la obţinerea metalului pe catod, în timp ce cantităţi mai mari de 350 mg Li/l nu mai au, practic, nici o influenţă.

Randamentul catodic variază numai în funcţie de concentraţia în ioni de cupru şi de densitatea de curent (fig. 3).

Cercetările au arătat că, în lipsa clorurii alcaline, are loc o reducere monoelectronică a complexului $CuCl^+$, care rămîne în forma stabilă Cu_2Cl_2. Reducerea se produce prin transferul unui electron de la catod.

Litiul a dat cele mai bune randamente la electrodepunerea cuprului. Pentru comparaţie, dacă se ia soluţia de 60 mg Cu/l ce conţine 350 mg Li/l cu un randament de 100%, aceeaşi soluţie va avea un randament de 75% în prezenţa sodiului, de 50% în prezenţa potasiului, iar în prezenţa celorlalţi ioni alcalini (Rb, Cs), randamentul este aproape nul.

În ceea ce priveşte adaosurile de cloruri ale metalelor alcaline, magneziul conduce la un depozit metalic pe catod [8], dar numai în soluţie cu un conţinut în cupru mai mic de 20 mg Cu/l.

Pentru fiecare clorură alcalină pămîntoasă ($MgCl_2$, $CaCl_2$, $SrCl_2$ şi $BaCl_2$), s-a determinat o concentraţie critică sub care se poate depune cuprul. Dacă soluţia conţine sub 25 mg Cu/l, plus 0,5 mol $MgCl_2$, 16 mg Cu/l plus 0,5 mol $CaCl_2$ şi 5 mg Cu/l plus 0,5 mol $SrCl_2$, se poate depune cupru metalic pe catod [6] prin electroliză.

Din studiile de adsorbţie şi de electroliză a soluţiilor de clorură cuprică ce conţin ioni de Li^+, Na^+ şi K^+ rezultă că ionul $CuCl^+$ este cel care se adsoarbe pe răşina Dowex 50 W × 8. Concentraţia de $CuCl^+$ în soluţie creşte cu mărimea razei atomice a metalului alcalin:

$$(CuCl^+)_{K^+} > (CuCl^+)_{Na^+} > (CuCl^+)_{Li^+}$$

2. *Repartiţia* Co(II) *între soluţia de* $CoCl_2$ *şi răşina* Dowex 50W × 8

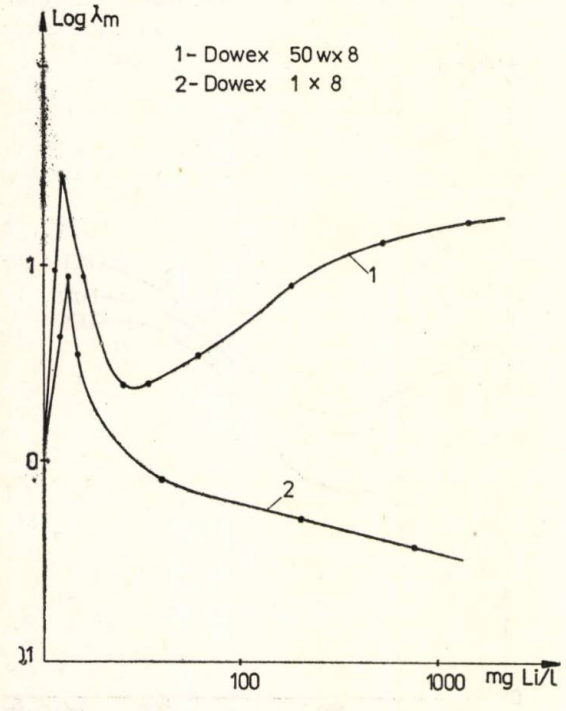


Fig. 2. Adsorbţia Cu(II) pe răşina anionică Dowex 1×8 şi cationică Dowex 50 W×8 într-o soluţie de $CuCl_2$, 65 mg Cu/ml, în funcţie de conţinutul de litiu (adăugat sub formă de clorură).

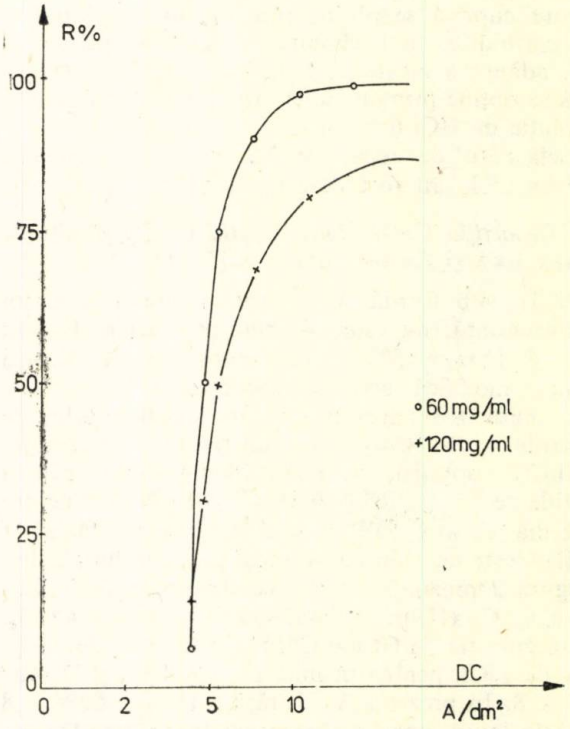


Fig. 3. Electroliza unei soluţii de clorură cuprică. Variaţia randamentului catodic în funcţie de densitatea de curent pentru două concentraţii diferite în cupru (anod de platină pură şi catod de cupru pur).

În figura 4, se prezintă variația coeficientului de repartiție a cobaltului λ m Co(II), în funcție de concentrația în $CoCl_2$ (mg Co/l) pentru soluțiile de 0,1 LiCl 0,1 N KCl. Pe aceeași figură s-a prezentat și λ m Co(II), determinat în mediu de $CoCl_2$, pur și cu 0,1 N HCl.

Influența Li^+, K^+ și H^+ este foarte slabă pentru soluții saturate în $CoCl_2$ ($\simeq$200 mg Co/ml). Dimpotrivă, în soluții diluate, influența ionilor de Li^+, K^+ și H^+ este considerabilă. Cobaltul este puternic adsorbit pe rășina Dowex 50 W × 8, dacă soluția conține ioni de potasiu. Ordinea de adsorbție este următoarea:

$$(Co)_{K+} > (Co)_{Li+} > (Co)_{H+} > (Co)_{CoCl_2\ pur}$$

Ionul de cobalt este fixat în proporție mai mare în prezența adaosurilor de Li^+, Na^+, K^+ și H^+ în soluțiile de $CoCl_2$ cu o concentrație mai mică de 100 mg Co/ml. Acest fenomen a fost atribuit modificării echilibrelor de disociere prin complexare, prin prezența unor cationi impurități [6]. Pe de altă parte, aceștia din urmă modifică sfera de coordinație cu transfer de sarcină și încărcarea efectivă a ionului. Aceste influențe au fost evidențiate și prin studii de electroliză a clorurii de cobalt [15].

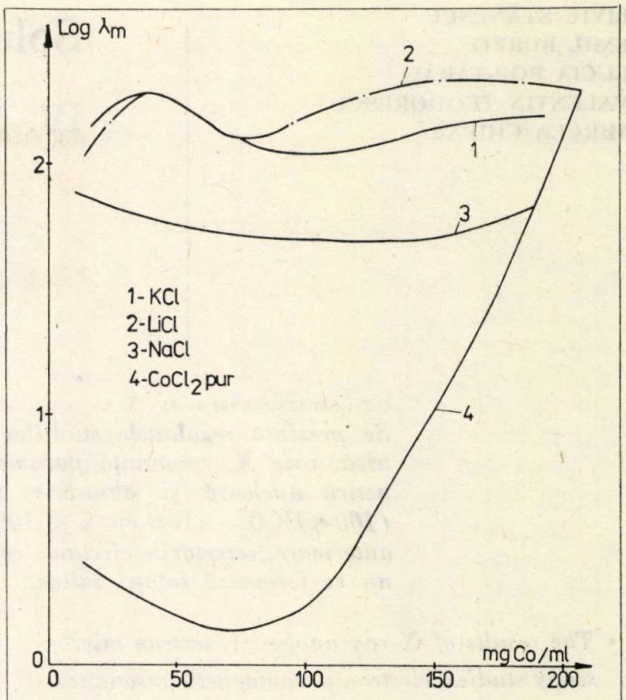


Fig. 4. Adsorbția Co(II) pe rășina Dowex 50 W×8 în mediu 0,1 N de LiCl, KCl și HCl, în funcție de conținutul de $CoCl_2$ al soluției.

Bibliografie

1. KRAUSS, K. A. și MOORE, G. E., J. Amer. Chem. Soc., 75, 1953, p. 1460.
2. KRAUSS, K. A. și NELSON, G., Proc. Intern. Conf. Peaceful Uses of Atomic Energy, Geneva, 7, 1956, p. 113.
3. LE HERICY, J., NARDIN, M. și KINH, V. Q., C. R. Acad. Sci., Paris, 269C, 1969, p. 224.
4. NARDIN, M., WACHE, A. M. și KINH, V. Q., Mem. Sci. Rev. Metal, 66, 1969, p. 311.
5. NARDIN, M. și TALBOT-BESNARD, S., C. R. Acad. Sci., Paris, 269C,, 1969, p. 1608.
6. NARDIN, M., Thése de Doctorat d'Etat en Sciences Physiques, nr. AO 4335, Paris, 1970.
7. CHARLOT, G., „Analyse quantitative minérale", Ed. Masson, Paris, 1966, p. 807.
8. VERDIECK, R., JKSYCKI, S. M. și YNTEMA, L. F., Trans. Electrochem. Soc., 8, 1942, p. 41.
9. DUBOIS, B., ROQUET, F. și NARDIN, M., Mem. Sci. Rev. Metal, 66, 1969, p. 683.
10. BOURAHLA, M. și DUBOIS, B., C.R. Acad. Sci., Paris, 278C, 1974, p. 679.
11. DINU, M., Rev. Chim. (București), 36, nr. 2, 1985, p. 145 și nr. 6, 1985, p. 509.
12. HORNE, R. A., J. Phys. Chem., 61, 1957, p. 1651 și 62, 1958, p. 873.
13. NELSON, F., MURASE, T. și KRAUSS, K. A., J. Chromatog., 13, 1964, p. 503.
14. GUILLERMET, E., C.R. Acad. Sci., Paris, 197, 1933, p. 797.
15. NARDIN, M., C.R. Acad. Sci., Paris, 271C, 1970, p. 1215.

Intrat în redacție: 10.IV.1984

recenzii

G. BRANDES: Einführung in die Stöchiometrie. **Introducere în calculele stoichiometrice.** VEB Deutscher Verlag für Grundstoffindustrie, Leipzig 1985, 72 pag.

Noțiunile și calculele stoichiometrice se tratează mai mult sau mai puțin detaliat în majoritatea manualelor pentru învățământul chimic superior și mediu. Mai rar se întîlnesc însă manuale dedicate special acestei probleme, deși însușirea aprofundată a acestui mod de calcul și aplicarea lui fără dificultăți au o importanță indiscutabilă pentru cei ce studiază chimia.

În broșura recenzată se redau în mod concis dar complet datele și explicațiile necesare însușirii metodei de calcul stoichiometric. În introducere este descris sistemul internațional de unități de măsură cu simbolurile unităților de bază și ale celor derivate, constantele fizico-chimice de bază și notarea lor; aici sînt cuprinse, de asemenea, bazele calculului de erori, definindu-se noțiunile de eroare absolută, relativă, procentuală, medie, abaterea standard etc. Se arată că, întrucît cantitatea de substanță este o mărime fundamentală nederivată de alte mărimi, a cărei unitate conform sistemului internațional este molul, în chimie apar unele principii și metode de calcul neobișnuite pentru alte domenii și care constituie unul din fundamentele calculului stoichiometric.

În capitolul al 2-lea, se discută noțiunile de bază ale stoichiometriei: cantitatea de substanță, masa atomică, masa moleculară, iar în capitolul al 3-lea, legile de bază ale stoichiometriei, ca: legea conservării masei și energiei, legea proporțiilor constante și a proporțiilor multiple. În capitolul al 4-lea, se expune modul de calcul al compoziției compușilor sau amestecurilor de compuși chimici din datele de analiză elementară, calculul compoziției procentuale a substanțelor din formule moleculare și alte probleme asemănătoare de calcul. Capitolul al 5-lea, intitulat „Calculul maselor produselor rezultate din reacția chimică a unor cantități date de substanță" constituie partea centrală a lucrării. În acest capitol, se discută aspectele generale ale scrierii ecuațiilor chimice și stabilirii raporturilor dintre cantitățile de substanțe (reactanți și produse), ale stabilirii coeficienților în ecuațiile pentru reacții redox, ale determinării stărilor de oxidare. De asemenea, se tratează modul de efectuare a calculelor stoichiometrice respective, calculul cantităților teoretice de reactanți conform ecuației de reacție, calculul randamentelor în procente; într-un paragraf special se tratează calculele cu substanțe în stare gazoasă.

Capitolul al 6-lea tratează calculele legate de soluții — concentrațiile și transformarea lor în diferite sisteme de unități, diluarea și amestecarea soluțiilor. Capitolele al 7-lea și al 8-lea sînt consacrate calculelor din domeniul analizei cantitative volumetrice și gravimetrice, îndeosebi titrările acido-bazice, dozarea agenților de oxidare și de reducere, titrarea complexometrică.

În lucrare sînt incluse 200 de probleme; pentru 50 din acestea se arată modul de rezolvare, iar pentru celelalte se dau răspunsurile. Este inclus, de asemenea, un tabel cu densitățile principalilor acizi și baze, în funcție de concentrație.

Materialul prezentat fiind bine sistematizat și expus într-o formă concretă și clară, broșura recenzată poate fi utilă cadrelor didactice din învățământul chimic superior și mediu.

TAMARA AMBRUȘ

LIVIU STĂNESCU
EMIL BURZO
LUCIA POP-TARĂU
VALENTIN TEODORESCU
MIRCEA CHIPARĂ

Soluții solide pe bază de V_2O_5.

IV. Sistemul V_2O_5—BeO

C.Z.: 541.123:546.881.5—31

Se prezintă rezultatele studiilor efectuate prin microscopie electronică, raze X, rezonanță paramagnetică electronică, rezonanță magnetică nucleară și absorbție în infraroșu asupra sistemului (100-x)V_2O_5—x BeO cu x ⩽ 10% mol. Spre deosebire de rezultatele anterioare, cercetările efectuate evidențiază că în sistemul V_2O_5—BeO nu se formează soluții solide.

The results of X-ray analysis, electron microscopy studies, electron paramagnetic resonance, NMR and infrared absorbtion spectra on (100-x) V_2O_5 xBeO system where x ⩽ 10mol,% are presented. Unlike previous statements, the data obtained show that the V_2O_5-BeO system does not form solid solutions.

Приводятся результаты по изучению системы (100—x) V_2O_5xBeO с x ⩽ 10% мол. с помощью электронной микроскопии, рентгеновских лучей, электронного парамагнитного резонанса, ЯМР и абсорбции в инфракрасной области. В отличии от предыдущих результатов, проведенные исследования показывают, что в системе V_2O_5—BeO не образуются твердые расворы.

Într-o lucrare anterioară s-au studiat sistemele binare pe bază de pentaoxid de vanadiu, evidențiindu-se prezența unor soluții solide V_2O_5—BeO [1]. S-a conchis că toate probele preparate cu V_2O_5 și BeO par a avea aproximativ aceeași temperatură de topire. Această comportare a fost atribuită fluidității eutecticului format și faptului că în acest sistem nu se formează compuși intermediari.

În scopul de a se obține informații cu privire la proprietățile fizice ale sistemului $(100-x)V_2O_5$—xBeO s-au preparat probe cu $x \leqslant 10\%$ mol BeO. Acestea au fost studiate cu raze X, cu microscopul electronic, prin rezonanță paramagnetică electronică, rezonanță magnetică nucleară și absorbție în infraroșu. Concluzia studiilor efectuate o constituie faptul că V_2O_5 nu formează soluții solide cu BeO, neconfirmîndu-se astfel relatările anterioare ale lui K i n g și S u b e r [1].

1. Prepararea probelor. Analize structurale

Probele au fost preparate folosind V_2O_5 și BeO p.a. Compoziția acestora este dată în tabelul 1. După uscarea în etuvă a constituenților, aceștia au fost mojarați fin și păstrați în exicatoare cu clorură de calciu anhidră. După cîntărire, probele au fost omogenizate și apoi topite la 800°C, timp de o oră, și răcite relativ lent (~10°C/min), pînă sub temperatura de solidificare (~670°C), unde au fost menținute timp de o oră. Probele au fost răcite împreună cu cuptorul și apoi mojarate fin. Acestea au culoarea cafeniu-închis, similară cu cea evidențiată de K i n g și S u b e r [1].

Tabelul 1

COMPOZIȚIA PROBELOR

Proba	B 3	B 5	B 7	B 10
V_2O_5, % mol	97	95	93	90
BeO, % mol	3	5	7	10

Măsurătorile de difracție cu raze X s-au făcut cu ajutorul unei instalații de tip Seifert, folosind radiația $K\alpha_1$ a cuprului ($\lambda = 1{,}5405$ Å). În figura 1 se reprezintă liniile de difracție prin raze X ale sistemului $(100-x)V_2O_5$—xBeO. Acestea sînt poziționate, pentru toate compozițiile inițiale, la aceleași valori d_{hkl}. Astfel, parametrii de rețea determinați sînt identici cu cei ai pentaoxidului de vanadiu.

Pentru studiile de microscopie electronică, probele au fost mojarate și particulele astfel obținute au fost fixate într-o pătură de colodiu. Pentru mărirea stabilității probei față de iradierea cu electroni, în microscop, grilele au fost acoperite, prin evaporare în vid, cu o peliculă de carbon amorf cu o grosime de

Dr. fiz. LIVIU STĂNESCU și fiz. LUCIA POP—TARĂU, Universitatea din Cluj-Napoca. Facultatea de Fizică.
Dr. ing. EMIL BURZO, dr. fiz. VALENTIN TEODORESCU și fiz. MIRCEA CHIPARĂ, Institutul de Fizică și Tehnologia Materialelor — București.

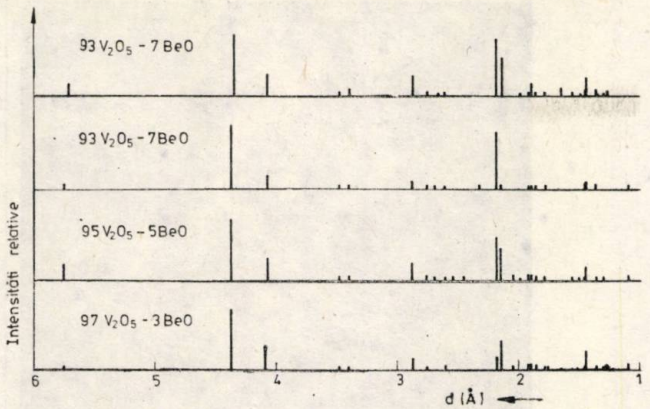


Fig. 1. Imaginile de difracție prin raze X ale probelor din sistemul $(100 - x)V_2O_5 - xBeO$.

circa 200—300 Å. Probele au fost analizate prin metodele TEM și SAED la microscopul electronic TEMSCAN-200-CX.

În toate probele, se observă cristalite de V_2O_5 cu rețeaua nedistorsionată în morfologia naturală, și anume plachete paralelipipedice cu fețe de tip (001). În figura 2*a* se redă imaginea obținută în cazul probei 97% V_2O_5—3% BeO. Aceasta constă din două cristale de V_2O_5 suprapuse, ușor rotite, fapt ce conduce la un contrast Moiré. În planul de bază se evidențiază prezența unor dislocații. Măsurătorile prin TEM (fig. 2*b*) reliefează doar prezența structurii de tip V_2O_5.

Densitatea de dislocații este mai mare pe măsura creșterii conținutului inițial de BeO. În figura 3*a* se prezintă un cristal paralelipipedic, în orientarea (001), din proba cu 93%V_2O_5—7%BeO, iar în figura 3*c* aceeași zonă înclinată cu 5°, contrastul fiind dat numai de reflexiile sistematice de tip (a,0,0). Contrastul din figura 3*c* evidențiază formații sferoidale, probabil lenticulare, paralele cu planul (001), care în această situație apar în contrast.

S-au căutat zone din probă în care să poată fi identificate și alte faze decît V_2O_5. În unele cristalite s-au evidențiat reflexii la 6,36, 3,78 și 3,19 Å. Acestea nu aparțin unor compuși ai beriliului. Deși s-au folosit fluxuri mici de electroni, de ordinul a 1 Å/cm², este posibil să fie rezultatul apariției prin iradiere a fazei VO_x, care determină reflexii la aproximativ 6,2 Å [2—4].

2. Măsurători prin rezonanță paramagnetică electronică (RPE) și rezonanță magnetică nucleară (RMN)

Măsurătorile prin RPE au fost efectuate în banda de frecvență X (9,4 GHz), cu ajutorul unei instalații de tip JEOL, la temperatura mediului ambiant. Spectrele constau dintr-o linie de rezonanță ușor asimetrică, atribuită ionilor V^{4+} (fig. 4). Nu se evidențiază prezența structurilor hiperfine caracteristice interacțiunilor spinilor electronici necuplați cu spinul nuclear al vanadiului (I = 7/2). Acest fapt sugerează că spectrul de rezonanță este dat de ionii V^{4+}, dispuși în aglomerări.

Tabelul 2

PARAMETRII OBȚINUȚI PRIN ANALIZA SPECTRELOR DE REZONANȚĂ PARAMAGNETICĂ ELECTRONICĂ

Proba	Lărgimea liniei de rezonanță $\Delta H \pm 10$ Gs	Cîmpul de rezonanță $H \pm 5$ Gz	Numărul relativ de ioni $V^4 \pm 15\%$
97% V_2O_5 — 3% BeO	540	3 354	1,0
95% V_2O_5 — 5% BeO	520	3 354	0,91
93% V_2O_5 — 7% BeO	530	3 357	0,88
90% V_2O_5 — 10% BeO	570	3 354	0,93
90% V_2O_5 — 10% MoO_3	800	3 350	40

În tabelul 2 se redau lărgimile liniilor ΔH, cîmpurile de rezonanță, H_R, și numărul relativ de ioni V^{4+}, determinate prin analiza spectrelor RPE ale sistemului $(100-x)V_2O_5-xBeO$, precum și valorile obținute în cazul soluției solide 90%V_2O_5—10%MoO_3. Se evidențiază că numărul de ioni V^{4+}, în sistemul V_2O_5—BeO, nu depinde de compoziție. O situație diferită este observată atît în soluțiile solide interstițiale (de exemplu V_2O_5—Li_2O), cît și în cele substituționale (V_2O_5-MoO_3), cînd numărul de ioni V^{4+} este dependent de compoziție, ca urmare a necesității de a fi compensate parțial sau total sarcinile ionilor (Li^+, Mo^{6+}) introduși în rețea [3—9]. Cu toate că nu în toate cazurile compensarea se face conform

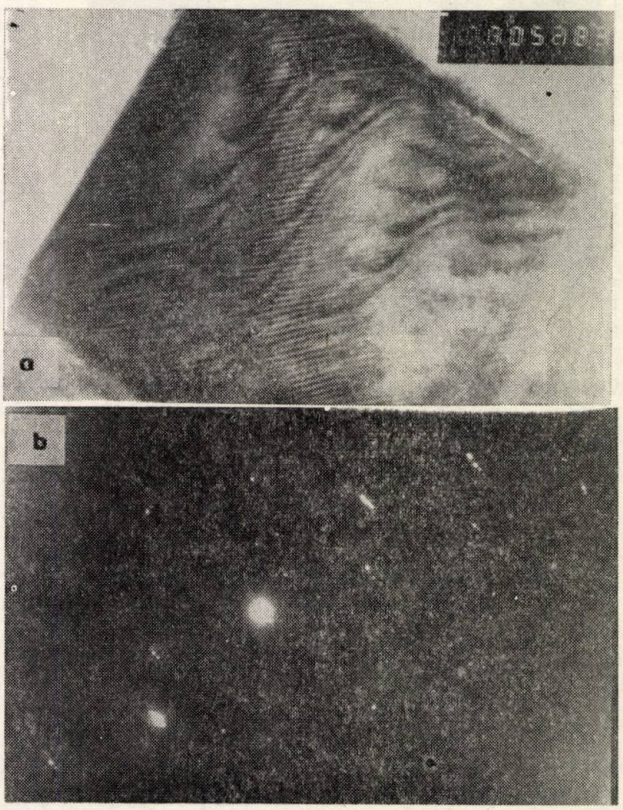


Fig. 2. Imaginea la microscopul electronic a probei cu 3% mol BeO *(a)* și, respectiv, rezultatele obținute prin difracție de electroni *(b)*.

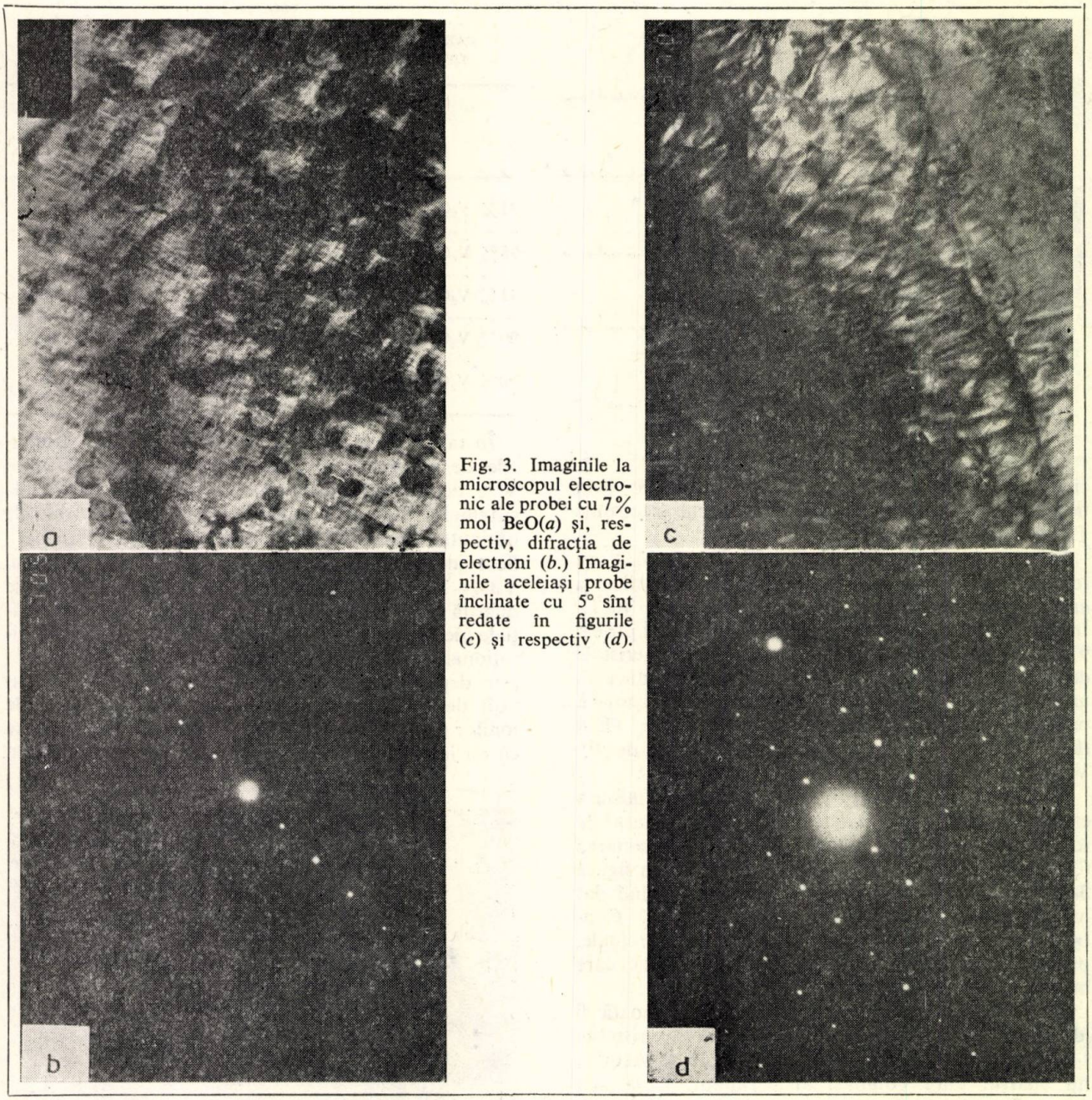


Fig. 3. Imaginile la microscopul electronic ale probei cu 7% mol BeO(*a*) şi, respectiv, difracţia de electroni (*b*.) Imaginile aceleiaşi probe înclinate cu 5° sînt redate în figurile (*c*) şi respectiv (*d*).

cu corespondenţa $Mo^{6+} \leftrightarrow V^{4+}$, ca urmare a caracterului cvasiamorf al pentaoxidului de vanadiu, numărul de ioni V^{4+} creşte cu conţinutul de MoO_3 [6—9]. Astfel, numărul de ioni V^{4+} este de 40 de ori mai mare în sistemul cu 10% MoO_3, decît în cel cu 10% mol BeO (tabelul 2). O situaţie asemănătoare poate fi consemnată şi în sistemul V_2O_5—Li_2O. Spre deosebire de comportarea evidenţiată în soluţii solide pe bază de V_2O_5, în sistemul V_2O_5—BeO, conţinutul de BeO nu afectează cîmpurile de rezonanţă sau lărgimile liniilor de rezonanţă.

Măsurătorile prin RMN s-au făcut cu ajutorul unei instalaţii de tip JEOL, la temperatura mediului ambiant. Unele spectre RMN asupra ^{51}V sînt prezentate în figura 5. În toate cazurile, se evidenţiază prezenţa unei linii centrale şi a patru linii satelit, egal distanţate. Modificările ce apar în intensitatea liniilor satelit pot fi atribuite prezenţei unor distorsiuni (şi/sau deformaţii) ale reţelei [9]. În analiza datelor experimentale se consideră o interacţiune cvadrupolară, de intensitate mică, comparativ cu gradientul cîmpului electrostatic (ce are o simetrie axială) [10]. În acest caz, frecvenţele de absorbţie, pentru probele policristaline, sînt date de:

$$\nu_{m \to m-1} = \nu_0 + (2m-1)\frac{1}{56}\frac{e^2qQ}{h} \qquad (1)$$

Dependenţa de compoziţie a constantelor de cuplaj cvadrupolar e^2qQ/h este redată în figura 6. Acestea, practic, nu se modifică cu compoziţia, fiind identice cu valoarea obţinută în V_2O_5. Se menţionează faptul că în cazul soluţiilor solide pe bază de V_2O_5, atît substituţionale, cît şi interstiţiale, constantele de cuplaj cvadrupolare variază mult, odată cu modificarea compoziţiei [4, 9, 10].

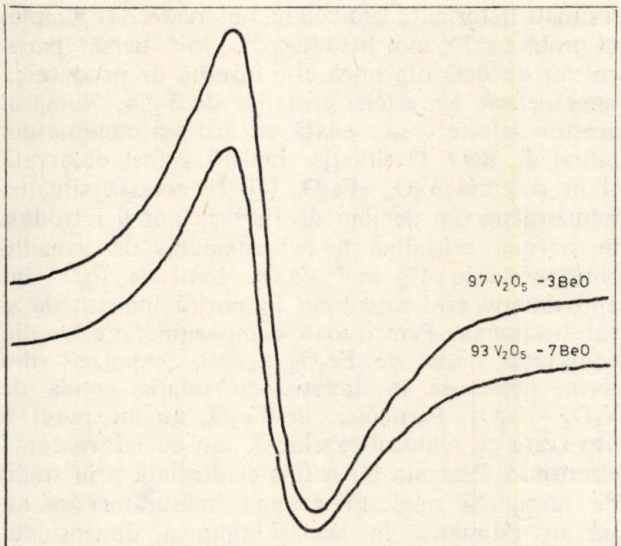


Fig. 4. Spectre RPE în sistemul $(100 - x)\,V_2O_5 - xBeO$, cu $x = 3$ și, respectiv, 7% mol BeO.

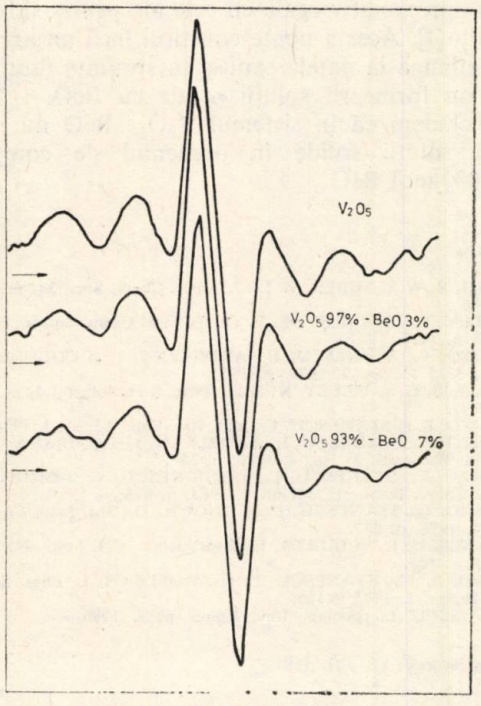


Fig. 5. Spectre RMN la ^{51}V în probele $(100 - x)\,V_2O_5 - xBeO$; $x = 0$, 3 și 7% mol BeO.

3. Studii de absorbție în infraroșu

Spectrele de absorbție în infraroșu au fost obținute cu ajutorul unui spectrograf IR-20, la temperatura mediului ambiant. Unele spectre determinate în sistemul $(100-x)V_2O_5-xBeo$ sînt redate în figura 7, alături de spectrul în IR obținut în cazul probei $95\%V_2O_5-5\%Li_2O$.

Vibrațiile corespunzătoare legăturilor V=O au loc în lungul axei *b* a structurii de tip V_2O_5, deci perpendicular la planul (*ac*) (fig. 8). Legăturile de tip V—O—V sînt situate în planele (*ac*). Ionii ce ocupă poziții interstițiale (de exemplu Li^+) sînt situați în planele (*ac*). Prezența acestor ioni duce la modificarea benzii de la 1020 cm^{-1}, în sensul apariției în regiunea (950—990) cm^{-1} a unor vibrații cu lungimi de undă apropiate. În acest caz, spectrul este rezultatul acțiunii perturbatoare a ionilor Li^+ asupra vibrațiilor ionilor de oxigen implicați în legătura de tip vanadil (V=O). Spectre similare cu cele ale probei $V_2O_5-Li_2O$ sînt caracteristice și sistemului $V_2O_5-Fe_2O_3$ [11], unde ionii Fe^{3+} ocupă în rețea atît poziții interstițiale, cît și poziții substituționale. În sistemul V_2O_5-BeO, nu se evidențiază modificări ale benzilor de absorbție, așa cum, de exemplu, pot fi observate în cazul probei $95\%V_2O_5-5\%Li_2O$.

Faptul că banda de la 1020 cm^{-1}, în sistemul V_2O_5-BeO, nu prezintă deformări, sugerează că în acest caz nu se formează soluții solide.

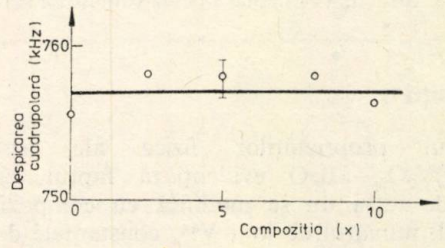


Fig. 6. Dependența de compoziție a despicărilor cvadrupolare în sistemul $(100 - x)\,V_2O_5 - xBeO$.

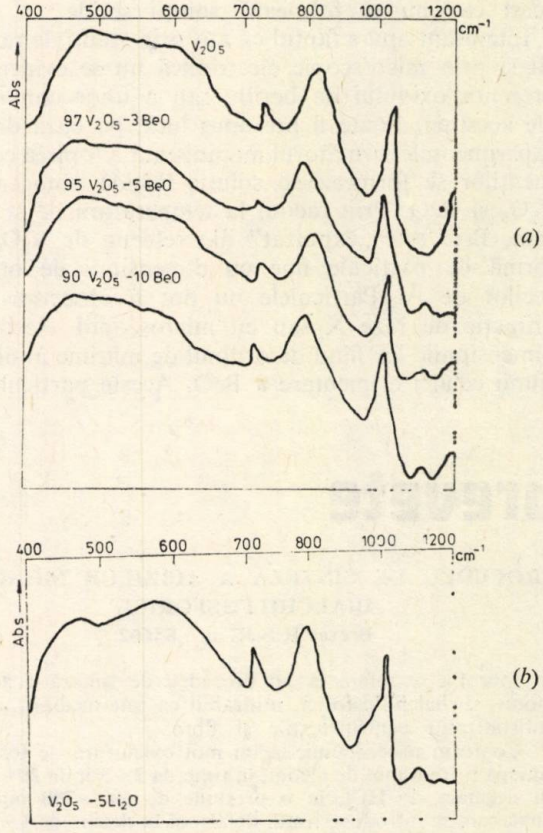


Fig. 7. Spectre de absorbție în IR ale probelor $(100 - x)\,V_2O_5 - xBeO$; $x = 0$, 3, 5 și 10% mol BeO (*a*) și, respectiv, $95\%V_2O_5 - 5\%Li_2O$ (*b*).

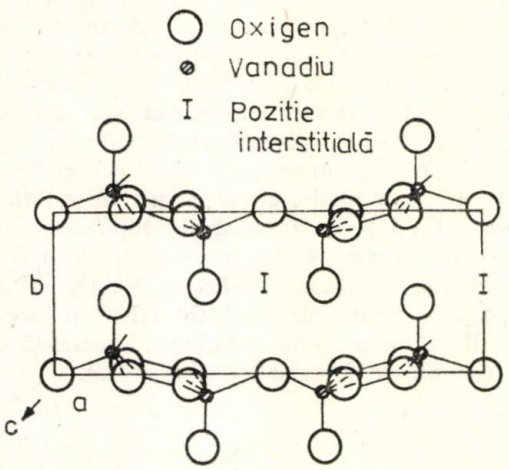


Fig. 8. Structura crista'ină a pentaoxidului de vanadiu.

4. Discuții

Studiul proprietăților fizice ale sistemului $(100-x)V_2O_5-xBeO$ evidențiază faptul că parametrii de rețea nu se modifică cu compoziția, ca, de altfel, numărul de ioni V^{4+}, constantele de cuplaj cvadrupolar sau forma spectrelor de absorbție în infraroșu. Această comportare este total diferită de cea observată în soluții solide atît interstițiale, cît și substituționale pe bază de V_2O_5, sugerînd că în acest caz nu se formează soluții solide.

Interesant apare faptul că atît prin studii de raze X, cît și prin microscopie electronică nu se evidențiază prezența oxidului de beriliu sau a unor combinații ale acestuia. Poate fi presupus însă, pe baza datelor experimentale, următorul mecanism. La topirea constituenților se formează o soluție lichidă omogenă de V_2O_5 și BeO. Prin răcire, la temperatura de solidificare, BeO este „expulzat" din rețeaua de V_2O_5 sub formă de particule fine cu dimensiuni de ordinul zecilor de Å. Particulele nu pot fi observate prin difracție de raze X sau cu microscopul electronic, dimensiunile lor fiind de ordinul de mărime al dimensiunii celulei elementare a BeO. Aceste particule pot fi situate în formații lenticulare, observate, de exemplu, în proba cu 7% mol BeO (fig. 3). „Eliminarea" particulelor de BeO din rețea este însoțită de producerea unor defecte ale rețelei cristaline de V_2O_5. Numărul acestor defecte crește odată cu mărirea conținutului inițial de BeO. O situație similară a fost observată și în sistemul $V_2O_5-Fe_2O_3$ [4]. În această situație, numărul maxim de ioni de Fe^{3+} ce pot fi introduși în rețeaua cristalină a pentaoxidului de vanadiu corespunde la 4% mol Fe_2O_3. Ionii de Fe^{3+} sînt aproximativ egal distribuiți în poziții interstițiale și substituționale. Pentru toate compozițiile, o parte din conținutul inițial de Fe_2O_3 a fost „expulzat" din rețea, aflîndu-se în amestec cu soluția solidă de $V_2O_5-Fe_2O_3$. Particulele de Fe_2O_3 nu au putut fi observate cu ajutorul razelor X sau cu microscopul electronic. Prezența lor a fost evidențiată prin studii de rezonanță nucleară gamma, măsurători ce au permis estimarea în același timp a dimensiunii maxime [4].

Temperaturile de topire a probelor din sistemul $(100-x)V_2O_5-xBeO$ nu se modifică cu compoziția și sînt aproximativ egale cu cele ale pentaoxidului de vanadiu [1]. Acesta poate constitui încă un argument ce se adaugă la datele expuse în sprijinul faptului că V_2O_5 nu formează soluții solide cu BeO.

Conchidem că în sistemul V_2O_5-BeO nu se formează soluții solide în domeniul de compoziție $x \leq 10\%$ mol BeO.

Bibliografie

1. KING, B. W. și SUBER, L. L., J. Amer. Chem. Soc., **38**, nr. 9, 1955, p. 306.
2. TILLEY, R. J. D. și HYDE, B. G., J. Phys. Chem. Solids., **31**, nr. 7, 1970, p. 1613.
3. BURZO, E., STĂNESCU, L., ARDELEAN, I. și COLDEA, M., J. Mat. Sci., **13**, nr. 9, 1978, p. 1855.
4. HYDE, B. G. și TILLEY, R. J. D., Phys. Stat. Sol., (a) **2**, nr. 4, 1970, p. 749.
5. BURZO, E. și STĂNESCU, L., Mat. Res. Bull., **13**, nr. 3, 1978, p. 237.
6. BURZO, E., STĂNESCU, I., ARDELEAN, I. și CHIPARĂ, M., Rev. Chim., București, **31**, nr. 4, 1980, p. 351.
7. BURZO, E., STĂNESCU, L., TEODORESCU, V. și CHIPARĂ, M., Rev. Chim., București, **34**, nr. 7, 1983, p. 615.
8. BURZO, E., STĂNESCU, L. și UNGUR, D., Sol. State Comm., **18**, nr. 4, 1976, p. 537.
9. STĂNESCU, L., și BURZO, E., Reac. Kinet. Cat. Lett., **22**, nr. 1—2, 1983, p. 185.
10. COLDEA, M., STĂNESCU, L. și ARDELEAN, I., Phys. Stat. Sol., (a) **26**, nr. 2, 1974, K145.
11. STĂNESCU, L. și colab., Rev. Roum. phys, 1986.

Intrat în redacție: 17. XII. 1984.

brevete

PROCEDEU DE SINTEZĂ A ACIZILOR MONO- ȘI DIALCHILFOSFORICI

Brevet R.S.R. nr. 84602

Invenția se referă la un procedeu de sinteză a acizilor mono- și dialchilfosforici, utilizabili ca intermediari ai unor antistatizanți pentru textile și fibre.

Conform procedeului, la un mol oxiclorură de fosfor se adaugă primul mol de alcool, în timp de 2—3 h, la 20—40°C, cu degajare de HCl, la o presiune de 500—700 mm Hg, după care se introduce restul de alcool în decurs de 1—1,5 h, în timp ce temperatura amestecului se ridică la 60°C, astfel ca HCl să se elimine cu debit aproximativ constant. Pentru antrenarea HCl se folosește gaz inert sau eventual aer. Amestecul se încălzește apoi la 60—70°C, pentru definitivarea fosforilării, iar hidroliza clorurilor acizilor mono- și di(2-etilhexil)fosforici se efectuează cu apă demineralizată fin dispersată în produs, timp de 3—6 h, la 35—40°C, după care amestecul de reacție se menține, sub agitare 1—2 h, la 40°C. Faza organică se separă de soluția apoasă, eventual amestecul de reacție se neutralizează cu soluția apoasă de amoniac sau cu hidroxizi sau carbonați de metale alcaline, pentru utilizare sub formă de alchilfosfiți.

Prin aplicarea invenției se obțin următoarele avantaje:
- randamente bune;
- consum redus de energie;
- instalație simplă;
- eliminarea folosirii de solvenți.

Dosar nr.: 107336 — Int. Cl.[3]: C07F9/02
Data înregistrării: 23.04.1982 — Titular: Centrul de Chimie — Timișoara
Data publicării: 30.09.1984

PETRU ONU
DUMITRU GÂNJU

Obținerea mordenitului sintetic

C.Z.: 661.683:661.862.65

Folosind silicat de sodiu, sulfat de aluminiu și hidroxid de sodiu s-a studiat influența compoziției gelului aluminosilicic, a temperaturii și a timpului de cristalizare asupra purității mordenitului sintetic cu pori largi. Conținutul de mordenit și analcim din produsul de cristalizare s-a determinat prin metoda difractometrică.

By using natrium silicate, aluminium sulphate and natrium hydroxide the paper investigates the influence of the aluminosilicic gel composition, of temperature and of the crystallization time on the purity of the synthetic mordenite with large pores. The content of mordenite and analcime in the product of crystallization was determined by the difractometric method.

Используя силикат натрия, сульфат алюминия и гидроокись натрия изучали влияние состава алюмосиликатного геля, температуры и времени кристаллизации на чистоту синтетического морденита с широкими порами. Содержание морденита и анальцима в продукте кристаллизации определялось дифрактометрическим методом.

Mordenitul este un aluminosilicat cu structură tridimensională, cu proprietăți de sită moleculară și următoarea compoziție chimică: $Al_2O_3 \cdot 10\ SiO_2 \cdot Na_2O \cdot 6-7\ H_2O$. Structura mordenitului constă dintr-un sistem de pori cu formă eliptică, paraleli la axele cristalografice *b* și *c*, formați prin legarea spațială a tetraedrilor de siliciu și aluminiu. Structura și conținutul ridicat de siliciu imprimă mordenitului o stabilitate termică și chimică bună, proprietăți foarte importante pentru practica industrială, în special pentru cataliză, schimb ionic și pentru separări de lichide și gaze [1—21].

Se deosebesc două tipuri de mordenit sintetic, cu pori mici și cu pori mari, ambele tipuri având aceeași structură, și din această cauză nu pot fi diferențiate prin difracția razelor X [1]. Determinarea tipului de mordenit se face prin analiza proprietăților adsorbtive și catalitice. Mordenitul cu pori mari adsoarbe ușor benzen, ciclohexan și este un catalizator activ în reacții de cracare. Ambele tipuri de mordenit pot fi obținute din aceleași materii prime, din același gel aluminosilicic. Dacă cristalizarea se face la temperatura de 280—350°C, se obține mordenit cu pori mici, în timp ce la 100—250°C se obține mordenit cu pori mari. Cel mai important din punct de vedere practic este mordenitul cu pori mari. Obținerea acestui mordenit în stare pură prezintă unele dificultăți, deoarece odată cu el, din gelurile de aluminosilicat, cristalizează și un alt produs, cu pori mai mici și cu un conținut mai mare de aluminiu, $Al_2O_3 \cdot 4\ SiO_2 \cdot Na_2O \cdot 2\ H_2O$, denumit analcim. Proporția analcimului în mordenit poate varia în limite largi, depinzînd, în principal, de compoziția gelului aluminosilicic, de materiile prime utilizate și de condițiile de cristalizare. Cu cît cantitatea de analcim este mai mare, cu atît proprietățile adsorbtive ale mordenitului și în special cele catalitice sînt mai mici. În această lucrare, sînt prezentate date privind obținerea mordenitului cu pori largi și se discută o parte din parametrii care influențează această sinteză: compoziția gelului aluminosilicic, natura materiilor prime, temperatura și timpul de cristalizare, prezența agenților tensioactivi, a compușilor cuaternari de amoniu și a unor compuși ce nu participă la reacția de cristalizare.

Dr. chim. PETRU ONU și chim. DUMITRU GÂNJU, Institutul Politehnic, Iași. Facultatea de Tehnologie Chimică.

Partea experimentală

Pentru sinteza mordenitului cu pori largi s-au utilizat soluții de silicat de sodiu cu modulul SiO_2/Na_2O cuprins între 2,3—3, sulfat de aluminiu și hidroxid de sodiu. Obținerea gelului aluminosilicic s-a făcut sub agitare continuă și cu adăugarea treptată a soluției de sulfat peste cea de silicat. Precipitarea s-a efectuat la temperatura de 35—40°C. Pe timpul precipitării, viscozitatea amestecului a crescut treptat, iar după adăugarea a 60—70% din soluția de sulfat consistența soluției a crescut brusc, agitarea făcîndu-se mai greu. Acest lucru este datorat probabil fixării soluției de silicat în interiorul particulelor de gel sau depolimerizării spontane a unei părți din metasilicat, cu formarea unei cantități apreciabile de dioxid de siliciu hidratat. În acest stadiu de precipitare, s-a întrerupt adăugarea soluției de sulfat, pînă ce viscozitatea gelului a scăzut. Procedînd astfel, se obține un precipitat omogen care prin cristalizare dă un produs cu un conținut mai mare de mordenit.

Gelurile de aluminosilicat au fost supuse la cristalizare în autoclavă, la temperatura de 180—220°C şi cu agitare intermitentă. Produsele rezultate au fost spălate pînă la eliminarea totală a ionului sulfat, uscate timp de 3—4 h la 100—110°C. Conţinutul de mordenit şi analcim din probele sintetizate a fost determinat prin difracţia razelor X [22]. Pentru a determina influenţa compoziţiei gelului aluminosilicic asupra purităţii mordenitului obţinut şi pentru a găsi condiţiile optime de sinteză au fost variate în limite largi rapoartele molare: SiO_2/Al_2O_3; Na_2O/Al_2O_3 şi H_2O/Al_2O_3.

Rezultate şi discuţii

Influenţa raportului SiO_2/Al_2O_3. Menţinînd celelalte rapoarte constante şi la valori optime pentru obţinerea unui mordenit pur s-a variat raportul SiO_2/Al_2O_3 între limitele 8—30. Folosind aceeaşi sursă de siliciu s-a determinat şi influenţa diferitelor produse ce conţin aluminiu. Din figura 1, reiese că proporţia de mordenit din produsul cristalizat creşte odată cu valoarea raportului SiO_2/Al_2O_3 din compoziţia gelului aluminosilicic. Mordenitul începe să apară în produsul de cristalizare la o valoare a raportului SiO_2/Al_2O_3 de 9—9,5 în cazul în care ca sursă de aluminiu se utilizează sulfat, azotat sau clorură şi aproximativ 10—10,5 pentru aluminat de sodiu. Sub aceste valori, produsul obţinut prin cristalizare este format numai din analcim. Pentru valori ale raportului SiO_2/Al_2O_3 cuprinse între 9—17 produsul finit este format din două faze cristaline, mordenit şi analcim, la care se adaugă o cantitate mică de material amorf. Proporţia de mordenit creşte mai repede pentru valori ale SiO_2/Al_2O_3 cuprinse între 9—15. Pentru valori ale aceluiaşi raport de 16—18, produsul final conţine o singură fază cristalină, mordenitul. Pentru rapoarte $SiO_2/Al_2O_3 \leqslant 14—15$ cristalele de mordenit au formă cubică după care încep să apară şi cantităţi apreciabile de cristale idiomorfe. Dacă gelul aluminosilicic conţine cantităţi mari de silicat, $SiO_2/Al_2O_3 \geqslant 19—20$,

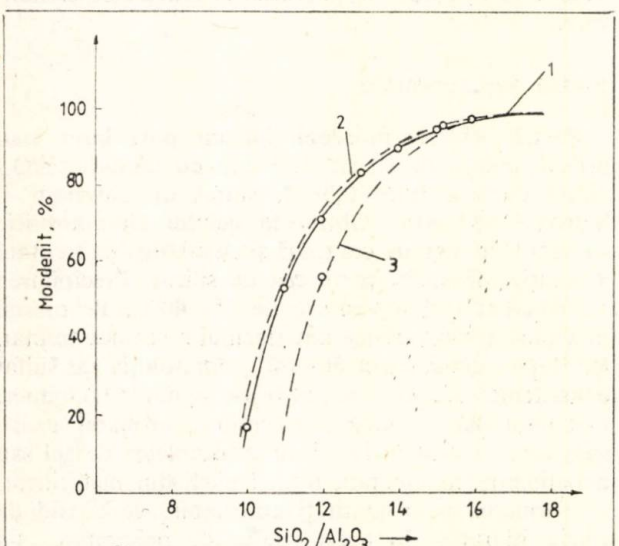


Fig. 1. Influenţa raportului SiO_2/Al_2O_3 şi naturii materiilor prime asupra purităţii mordenitului:
1 — sulfat de aluminiu; 2 — clorură de aluminiu; 3 — aluminat de sodiu

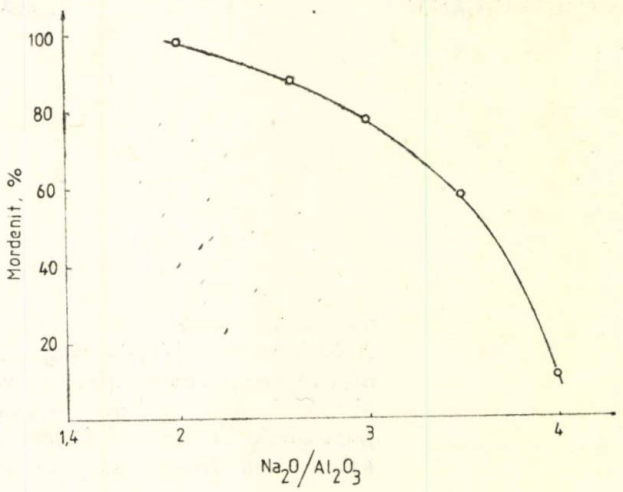


Fig. 2. Variaţia purităţii mordenitului în raport cu alcalinitatea gelului aluminosilicic.

atunci alături de mordenit apar şi cantităţi apreciabile de cristobalit. Acest compus a fost pus în evidenţă prin analiză microscopică şi difractometrică şi corespunde unor date din literatură [8].

Influenţa raportului Na_2O/Al_2O_3. Acest raport se referă la cantitatea de hidroxid de sodiu din mediul de reacţie. Alcalinitatea gelului aluminosilicic influenţează viteza de cristalizare şi natura fazelor cristaline rezultate. Hidroxidul de sodiu constituie sursa de cationi de sodiu, componenţi ai structurii mordenitului, care compensează sarcinile electrice excedentare ale tetraedrilor de aluminiu. Pentru obţinerea unui mordenit cu puritate mare, raportul Na_2O/Al_2O_3 trebuie să ia valori între anumite limite, figura 2. Dacă rapoartele SiO_2/Al_2O_3 şi H_2O/Al_2O_3 au valorile 15 şi, respectiv, 400 în produsul finit se găseşte mordenit numai dacă raportul Na_2O/Al_2O_3 are valorile 1,7—4,2. Există o valoare limită a acestui raport, de aproximativ 1,6—2,0 pentru care concentraţia în mordenit este maximă. Sub această valoare, mordenitul nu cristalizează, sau cristalizează foarte greu. Pentru valori mai mari de 4,2—4,4 faza cristalină este formată numai din analcim. Formarea acestui produs este favorizată de valori mari ale *p*H-lui, sau ale raportului Na_2O/Al_2O_3 şi de neomogenitatea gelului. Alcalinitatea optimă a gelului se realizează pe baza analizei reactanţilor şi dozării corespunzătoare a acestora. Corectarea alcalinităţii mediului de cristalizare numai cu ajutorul *p*H-lui nu dă rezultate bune, deoarece gelurile obţinute prin precipitare nu sînt bine omogenizate şi pentru că o parte din hidroxidul de sodiu se adsoarbe pe suprafaţa precipitatului. Aceasta ar fi şi cauza pentru care *p*H-ul gelului aluminosilicic este, de obicei, mai mic decît cel teoretic

Influenţa raportului H_2O/Al_2O_3. Determinările experimentale au indicat o dependenţă între cantitatea de apă din amestec şi concentraţia mordenitului din produsul obţinut. Menţinînd rapoartele SiO_2/Al_2O_3 şi Na_2O/Al_2O_3 la valoarea 14 şi respectiv 2,5 s-a variat raportul H_2O/Al_2O_3 între 160—500 şi s-a constatat că procentul de mordenit din produsul final creşte odată cu cantitatea de apă din mediul de cristalizare

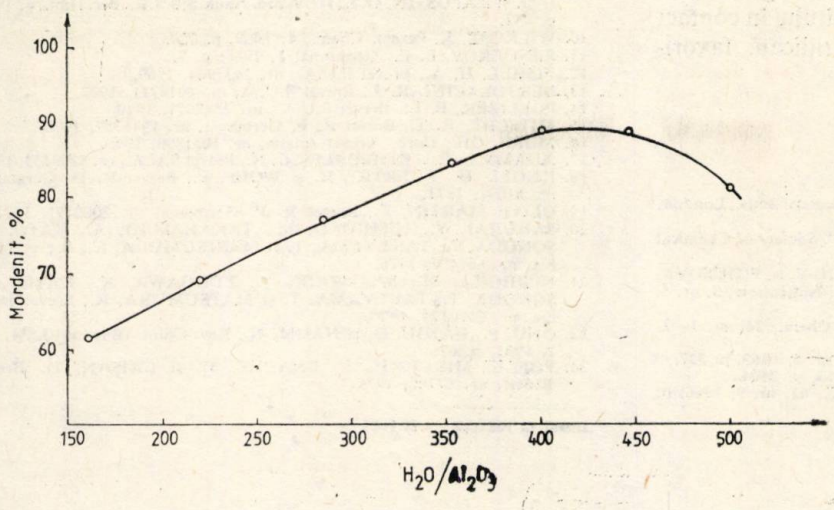


Fig. 3. Variația purității mordenitului în raport cu cantitatea de apă din amestec.

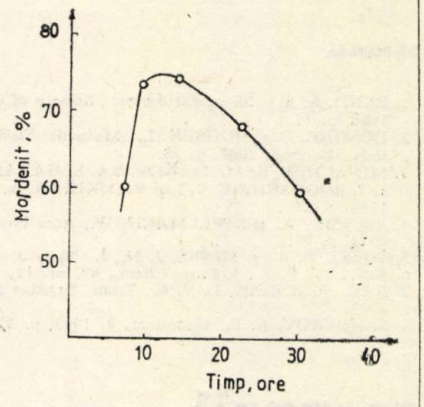


Fig. 4. Influența timpului de cristalizare asupra conținutului de mordenit.

(fig. 3). Pentru valori ale acestui raport de 400—450, concentrația mordenitului este maximă, după care începe să scadă. Creșterea proporției de mordenit din produsul de cristalizare prin folosirea unor cantități mai mari de apă s-ar explica prin faptul că în aceste condiții, chiar dacă gelul aluminosilicic nu este bine omogenizat, nu se pot realiza concentrații locale mari de hidroxid de sodiu, care să favorizeze cristalizarea analcimului. Pe lîngă avantajul menționat, folosirea unor cantități mai mari de apă ușurează agitarea amestecului în timpul procesului de precipitare, deoarece viscozitatea gelului este mai mică. Folosirea unor cantități optime de apă duce la obținerea unor cristali mici de mordenit, buni pentru procese catalitice, de adsorbție sau schimb ionic.

Influența temperaturii și timpului de cristalizare. Temperatura și *p*H-ul constituie principalii factori care pot influența direct viteza procesului de cristalizare a mordenitului. Cu cît acești parametri au valori mai mari, cu atît cristalizarea decurge mai repede. Domeniul de creștere a *p*H-lui este limitat, pentru a nu favoriza formarea analcimului, dar cel al temperaturii este mult mai larg, 75—350°C. Considerînd ceilalți parametri ca fiind favorabili formării mordenitului, cu cît temperatura este mai mare, cu atît viteza de formare a mordenitului crește, iar timpul de cristalizare scade. Pentru cristalizarea unui gel aluminosilicic, cu o compoziție chimică dată și la o anumită temperatură, este necesar un timp de cristalizare bine determinat. Din figura 4 se constată că un gel cu compoziția $SiO_2/Al_2O_3 = 12$; $Na_2O/Al_2O_3 = 2{,}4$ și $H_2O/Al_2O_3 = 285$, la temperatura de 210—220°C cristalizează în aproximativ 9—14 h, după care conținutul de mordenit scade și crește cel de analcim. Cu cît *p*H-ul mediului de cristalizare și timpul de contact al mordenitului cu soluția mumă sînt mai mari, cu atît procesul de recristalizare a mordenitului în analcim este mai intens. În condițiile de lucru menționate, prelungirea timpului de sinteză cu 10—12 h corespunde unei scăderi a concentrației mordenitului cu 12—15%.

Influența compușilor cuaternari de amoniu și agenților tensioactivi. Pentru a determina influența acestor produși asupra conținutului de mordenit, s-a folosit hidroxid de tetrametilamoniu și un alchilarilsulfonat. Determinările s-au făcut pe un gel de compoziție: $SiO_2/Al_2O_3 = 12$; $Na_2O/Al_2O_3 = 2$; $H_2O/Al_2O_3 = 400$, care la 210—220°C și presiune autogenă formează un mordenit cu puritatea de 69—72%, restul fiind analcim. Adăugarea unei cantități mici de bază cuaternară, 0,1—0,15% corespunde unei creșteri a conținutului de mordenit cu aproximativ 5—7%. Pentru cantități mai mari de bază, timpul de cristalizare a crescut. Modul de acțiune a compușilor cuaternari de amoniu nu este pe deplin cunoscut, probabil că ionii de amoniu substituie într-o anumită proporție ionii de sodiu și împiedică cristalizarea analcimului care are o structură mai compactă.

Adăugarea alchilarilsulfonaților în compoziția aceluiași precipitat, într-o proporție de 0,05—0,1%, mărește puțin viteza de cristalizare, fără a avea o influență semnificativă asupra conținutului de mordenit. Comparativ cu proba martor, mordenitul obținut în prezență de bază cuaternară de amoniu, sau sărurile corespunzătoare, este format din cristale bine conturate, de formă cubică și conține o cantitate mai mică de material amorf.

Introducerea în mediul de reacție a unor săruri care nu participă la sinteză, de exemplu $NaCl$, Na_2SO_4, Na_3PO_4 etc., duce la formarea unor cristale de mordenit mai mici.

Concluzii

Obținerea mordenitului sintetic cu pori largi din soluții de silicat este însoțită adesea și de formarea analcimului. Deplasarea echilibrului spre formarea unui mordenit pur sau de concentrație ridicată se poate realiza prin creșterea conținutului de siliciu din compoziția gelului aluminosilicic, prin folosirea

unei alcalinități optime și prin buna omogenizare a amestecului inițial. Menținerea mordenitului în contact cu soluția mumă și la temperatură ridicată favorizează recristalizarea lui în analcim.

Bibliografie

1. SAND, L. B., „Molecular Sieves", Society of Chemical Inds., London, 1968, p. 71.
2. DOMINE, D. și QUOBEX, J., „Molecular Sieves", Society of Chemical Inds., London, 1968, p. 78.
3. MINACHEV, K. M., ISAKOV, YA. I., GARANIN, V. I., PIGUSOVA, L. I. BOGOMOLOV, V. I. și VITUKHINA, A. S., Neftehimia, 5, nr. 5, 1965, p. 676.
4. BECKER, A. și STELLMACH, W., Acta Phys. Chem., **24**, nr. 1—2, 1978, p. 78.
5. WEISZ, P. B. și MIABE, J. N., J. Catalysis, **4**, nr. 4, 1965, p. 527.
6. EBERLY, P. E., J. Phys. Chem., **67**, nr. 11, 1963, p. 2404.
7. RAO, A. și REES, L. V. C., Trans. Faraday Soc., **62**, nr. 9, 1966, p. 2505.
8. SENDEROV, E. E., Geohimia, **9**, 1963, p. 820.
9. SENDEROV, E. E., MIȘIN, I. V., KLEACIKO, A. L., VOROBIEVA, I. G. și KAPUSTIN, G. I., Izv. Akad. Nauk S.S.S.R., Ser. Him., **4**, 1975, p. 942.
10. WILKOSZ, J., Przem. Chem., **4**, 1969, p. 229.
11. SENDEROV, E. E., Geohimia, **1**, 1968, p. 3.
12. FISHEL, H. A., Brevet S.U.A., nr. 3477964, 1969.
13. BERTOLACINI, R. J., Brevet S.U.A., nr. 4018711, 1977.
14. POLLIZER, E. L., Brevet S.U.A., nr. 3542671, 1970.
15. MITSCHE, R. T., Brevet R. F. Germania, nr. 1946187, 1970.
16. MOBIL OIL, Corp., Brevet Anglia, nr. 1051890, 1966.
17. ADAMS, C. E. și KIMBERLIN, C. N., Brevet S.U.A., nr. 3299153, 1967.
18. KNOLL, H., FUERTIG, H. și WOLF, F., Brevet R. D. Germania, nr. 81091, 1971.
19. OLIVE MARTIN, F., Brevet R. F. Germania, nr. 2000491, 1971.
20. SAKURAI, Y., NISHIOKO, M., TAKAHASCHI, A., KATO, M., SONODA, T., TAKEYAMA, T. și MASTSUMURA, K., Brevet Japonia, nr. 669479, 1976.
21. NISHIOKA, M., SAKURAIX, Y., EDOGAWA, K., KATO, M., SONODA, T., TAKEYAMA, T. și MATSUMURA, K., Brevet Japonia, nr. 7670179, 1976.
22. ONU, P., GÂNJU, D. și NAUM, N., Rev. Chim. (București), **34**, nr. 1, 1983, p. 62.
23. POP, E., MIRCIOIU, J., ENACHE, F. și CRIȘAN, D. Brevet R.S.R. nr. 57763, 1974.

Intrat în redacție: 1.II.1983

recenzii

A. N. ZAIDEL, G. V. OSTROVSKAIA, I. I. OSTROVSKI: **„Tehnica și practica spectroscopiei"**. Editura Științifică și Enciclopedică, București, 1984.

Spectroscopia este una dintre tehnicile de lucru care în ultimii 50 de ani a pus la dispoziția cercetătorilor importante metode de investigare a structurii materiei, a materialelor nou create.

Rezolvarea problemelor de spectroscopie poate fi realizată numai printr-o cunoaștere în profunzime a compoziției spectrale a radiației, precum și a principalelor părți componente ale oricărei instalații, și anume: aparatul spectral propriu-zis, receptorul de radiație și dispozitivul de măsurare.

Construcția și parametrii fiecăruia dintre aceste elemente componente sînt proprii unui anumit domeniu spectral de investigare; aceluiași domeniu i se adaptează anumite metode și procedee de lucru, astfel încît rezultatul investigației să aducă date concludente.

Scopul cărții elaborate de autorii leningrădeni, autori ai unor importante lucrări în domeniul spectroscopiei, îndeosebi atomice, a fost de a pune la dispoziția tuturor celor ce utilizează aparate spectrale un prețios material menit să-i familiarizeze cu principalele probleme legate de parametrii constructivi ai aparatelor spectrale de măsurare a mărimilor spectrale, de aspecte diferite întîlnite în practica laboratoarelor de spectroscopie. Astfel, chiar din partea introductivă se definesc mărimile spectrale de măsurat și principalele caracteristici comune tuturor aparatelor spectrale; printre acestea, un loc important îl ocupă lărgirea liniilor spectrale, semi-lărgimea liniilor spectrale și puterea de rezoluție.

În capitolul 1, se tratează cel mai important element de construcție a tuturor aparatelor spectrale, și anume, prisma· Se descriu materialele ce au proprietăți pentru a fi utilizate ca prisme, curbele de dispersie a acestora și aparatul matematic pentru calculul dispersiei prismei și al puterii de rezoluție teoretice. Sînt trecute în revistă aspecte legate de defectele de fabricație a prismelor, pierderile de lumină prin reflexie, efectul de polarizare a prismei și de curbarea liniilor spectrale. Prezentarea tuturor sistemelor de prisme utilizate în ultimii 50—60 de ani permite să se sublinieze avantajele și, mai ales, dezavantajele utilizării acestui element în construcția aparatelor spectrale.

De aceea, în capitolul al 2-lea se prezintă date ample despre rețeaua de difracție referitoare la construcția și principalele ei proprietăți, puterea de rezoluție a rețelei și randamentul ei. Sînt prezentate date referitoare la tehnologia de realizare a rețelelor de difracție, la modul lor de utilizare.

În capitolul al 3-lea sînt prezentate principalele tipuri de aparate spectrale, clasificate după metodele de obținere și înregistrare a spectrului și după domeniul spectral accesibil unei anumite analize. Principalele caracteristici ale acestor aparate, dispersia liniară și unghiulară sînt descrise detaliat, indicîndu-se importanța lor pentru buna funcționare a spectrometrului. În capitolul al 4-lea, autorii fac o descriere amănunțită a elementelor constructive ale unor aparate spectrale — fanta, dispozitive de focalizare, monocromotoare, mai puțin aprofundate în alte lucrări. Între aparatele descrise, se numără spectroscopul de buzunar, spectrografele și spectrofotometrele de toate tipurile, cu înregistrare fotoelectrică cu un singur canal și multicanal.

În capitolul al 5-lea, sînt puse în evidență relațiile care se stabilesc între luminozitate și puterea de separare a aparatelor pectrale, astfel încît să se asigure o iluminare corectă, care determină, în final, calitatea spectrului obținut. Sînt indicate principiile care stau la baza alegerii sursei și sistemului de iluminare, precum și criteriile de focalizare optimă.

În continuare, se prezintă cîteva dintre aparatele spectrale de înaltă putere de separare, avînd ca principali reprezentanți aparatele interferențiale, aparatele cu rezoluție tamponală și aparatele cu modulare selectivă; datele despre aparate sînt completate cu informații referitoare la tipurile și variantele constructive de etalonare și modul de operare cu acestea. Avînd un rol important în construcția unui aparat spectral, filtrele optice sînt descrise amănunțit, din punct de vedere constructiv și al modului în care ele pot modifica compoziția spectrală a undelor luminoase, stabilind relații între caracteristica principală a filtrului — transmisia — și alți parametri spectrali (de exemplu, lungimea de undă).

În următoarele trei capitole (10—12) sînt prezentate sursele de radiații spectrale, subliniind performanțele surselor moderne, și anume, descărcarea luminiscentă, descărcarea de înaltă frecvență, fasciculul atomic și laserii; se tratează metode și tehnice de lucru pentru măsurarea lungimilor de undă și pentru măsurători energetice în spectru, indicînd și mijloacele de realizare a acestora din urmă.

În ultimele capitole, sînt prezentate spectrele de absorbție cu toate caracteristicile lor, metodele utilizate pentru studiul dispersiei anormale și aplicațiile analitice ale spectroscopiei laser.

Prin înaltul nivel științific al conținutului și bogatul material experimental prezentat, cartea este utilă tuturor celor ce folosesc aceste aparate de mare importanță pentru orice analist.

MARIA GIURGINCA

De aceea, primele etape de reducere a moleculei N_2, mono- şi bielectronică, cu formarea N_2H (iminei) şi N_2H_2 (diiminei) necesită un agent reducător mai puternic decît hidrogenul şi, prin urmare, în medii apoase sau alcool--apoase, reacţia ar trebui realizată în condiţiile în care degajarea H_2 este avantajoasă. În cazul reducerii altor compuşi cu legături multiple, hidrogenul este un reducător suficient de puternic. De exemplu, reducerea C_2H_2 necesită un potenţial doar de +0,37 V. Consumurile energetice la reducerea dinitrogenului, în etape succesive care implică 1—6 electroni, cu formarea N_2H, N_2H_2, N_2H_4 şi, respectiv, NH_3, variază neuniform (fig. 1) [3, 4]. Potenţialele de reducere, adică potenţialele redox raportate la electrodul standard de hidrogen, la pH = 0, sînt negative. Valorile acestora sînt mari pentru etapele 1- şi 2-electronice de reducere a N_2, dar mai mici în medii protice decît aprotice. Reducerea la N_2H_4 necesită potenţiale de minimum −1,1, −1,5 şi −1,9 V, la pH = 0,7 şi, respectiv, 14. Este necesar un agent reducător stabil în medii protice. Unele metale sînt adecvate acestui scop dar nu sînt inerte în apă, acoperindu-se cu un film protector de oxid care deranjează reacţia cu dinitrogenul.

2. Mecanisme de reacţie

Pornind de la faptul că în fixarea biologică a azotului se folosesc potenţiale de reducere moderate, studiul complecşilor cu N_2 ai metalelor tranziţionale a permis ca, încă din anul 1969, să se presupună [1] existenţa unui mecanism în care N_2H_2 nu apare ca intermediar, reacţia decurgînd prin transformarea directă a N_2 coordinat într-un derivat al hidrazinei, pentru care este necesar un reducător mai slab. În acest sens, se poate presupune un mecanism bicentric în care gradul de oxidare a metalului reducător (M) creşte cu două unităţi, de exemplu:

$$M^{n+}\ldots N\equiv N\ldots M^{n+} \xrightarrow{H^+} M=N-\overset{+}{N}H=M \xrightarrow{H^+} N_2H_4 + 2M^{(n+2)+}$$

sau unul tetracentric în care fiecărui ion metalic (M) îi corespunde un ion (M_R) capabil să cedeze celui dîntîi un electron, gradul de oxidare a ionului metalic (M) crescînd cu o unitate:

$$M_R^{m+}\ldots M^{n+}\ldots N\equiv N\ldots M^{n+}\ldots M_R^{m+} \xrightarrow{H^+} M_R\ldots M = N-\overset{+}{N}H = M\ldots M_R \xrightarrow{H^+} N_2H_4 + 2M^{n+1} + 2M_R^{m+1}$$

Pentru un asemenea mecanism este necesar un agent reducător (M) şi uneori chiar (M_R), monoelectronic, al cărui potenţial de reducere pentru procesul $M_{red} \longrightarrow M_{ox} + e^-$ este superior potenţialului reacţiei $N_2 + 4e^- + 4H^+ \longrightarrow N_2H_4$. Un catalizator tetracentric optim, $(M^{n+})_2\,(M_R^{m+})_2$, trebuie să aibă potenţialul redox mediu, pentru procesul $(M^{n+})_2\,(M_R^{m+})_2 \longrightarrow (M^{(n+1)})_2\,(M_R^{(m+1)+})_2 + 4e^-$, cuprins între E_0 pentru M_{red} şi E_0 pentru N_2H_4. Acest gen de reducător este insuficient pentru formarea diazenei.

Dacă se ia în considerare un catalizator polinuclear care include minimum şase ioni metalici, se poate imagina un alt mecanism de reacţie, cu

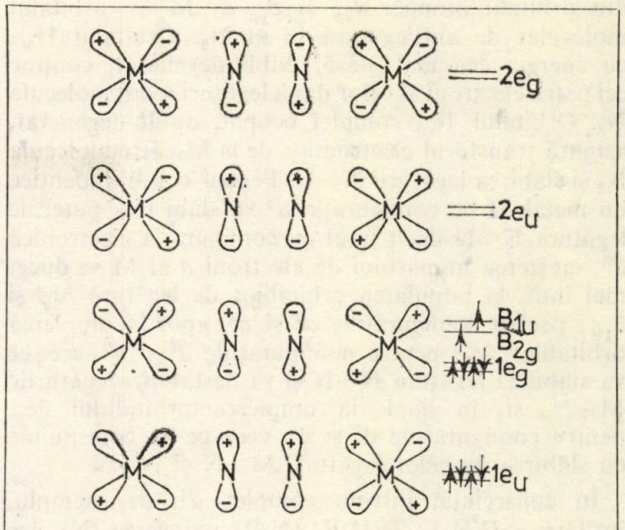


Fig. 2. Orbitalii moleculari pentru un complex linear binuclear L_n M—N≡N—ML_n (simetrie D_{4h}).

ruperea completă a legăturii N—N şi cu formarea derivaţilor amoniacului:

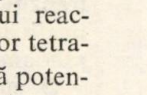
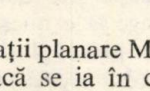
$$(M_R^{m+})_2\,M^{n+}\ldots N\equiv N\ldots M^{n+}\,(M_R^{m+})_2 \xrightarrow{H^+} (M_R^{m+})_2\,M=N-\overset{+}{N}H=M\,(M_R^{m+})_2 \xrightarrow{H^+} 2(M_R^{m+})_2\,M=NH \xrightarrow{4H^+}$$

$$\xrightarrow{4H^+} 2NH_3 + 4M_R^{(m+1)} + 2M_R^{(n+1)+}$$

Acest mecanism exclude formarea intermediară a diazenei şi a hidrazinei şi duce direct la derivaţi ai amoniacului, utilizînd un agent de reducere mai slab decît hidrazina.

3. Natura complexului intermediar

La reducerea dinitrogenului în medii protice, agentul de complexare M trebuie să aibă un anumit potenţial de reducere, iar complexul intermediar al acestuia cu dinitrogenul, o anumită structură şi o stabilitate optimă. Ultima trebuie să fie comparabilă cu a produşilor de reacţie pentru a favoriza formarea acestora prin reacţii ulterioare ale azotului coordinat.

Cu excepţia unui complex al nichelului în starea de oxidare joasă [14, 15], ceilalţi complecşi studiaţi, mono- şi binucleari au un fragment linear, M—N≡N sau M—N≡N—M. Acest ultim tip de complex „în punte prin capete" oferă posibilitatea „conjugării legăturilor", adică suprapunerii maxime a orbitalilor d ai M şi orbitalilor p ai azotului. Faptul este valabil şi în continuare pentru derivaţii hidrazinei cu configuraţii planare  sau  .

Dacă se ia în considerare şi ordinul de legătură a orbitalilor moleculari într-un compiex binuclear [16, 17], cu M identic, cu structură bioctaedrică, se obţine succesiunea din figura 2, deoarece

$$1e_u < 1e_g < b_{2g} \approx b_{1u} < 2e_u < 2e_g$$

Legătura chimică în complexul M—N≡N—M se realizează, în special, prin orbitalul $1e_g$, care provine

din orbitalii atomici d_{xy} și d_{yz} ai M și orbitalul molecular de antilegătură 1π al N_2. Orbitalul $1e_u$, cu energia cea mai joasă, dublu-degenerat, conține cei patru electroni ai celor două legături π din molecula N_2. Orbitalul $1e_g$, complet ocupat, dublu-degenerat, asigură transferul electronilor de la M către molecula N_2 și slăbirea legăturii N—N. Pentru condiții identice un metal M cu configurația d^2 va slăbi mai puternic legătura N—N decît unul cu configurația electronică d^0; creșterea numărului de electroni d ai M va duce, mai întîi, la popularea orbitalilor de legătură b_{2g} și b_{1u}, pentru configurațiile d^3 și d^4, apoi la umplerea orbitalilor $2e_u$, pentru configurațiile d^5 și d^6, ceea ce va stabiliza legătura N—N și va destabiliza legăturile M—N, și, în final, la umplerea orbitalului $2e_g$, pentru configurațiile d^7 și d^8, ceea ce va corespunde cu slăbirea ambelor legături, M—N și N—N.

În consecință, într-un complex d^1, de exemplu, în $[\{(\pi - C_5H_5)_2\ Ti(II)R\}_2(N_2)]$, reducerea N_2 are loc [18] numai dacă ulterior are loc o reducere a Ti(III) la Ti(II) cu un agent reducător iar, prin tratarea complexului cu HCl, se eliberează N_2. Deci, doi electroni nu sînt suficienți pentru a reduce molecula N_2. În schimb, formarea hidrazinei sub acțiunea HCl este posibilă în cazul complecșilor binucleari d^2 ai Ti(II) și Zr(II) [19], cu patru electroni d. Complecșii binucleari ai M sînt catalizatori mai adecvați decît cei mononucleari pentru reducerea dinitrogenului. Într-o serie de complecși de tipul M_2N_2, în care M are aceleași proprietăți reducătoare, proprietăți catalitice optime pentru transformarea complexului linear într-unul planar va avea complexul în care legătura N—N este mai slăbită iar sarcina atomilor N, mai negativă. Prin urmare, dacă diverși M au potențiale redox identice iar complecșii intermediari lineari M—N≡N—M sînt similari, proprietățile catalitice ale M se vor îmbunătăți de la d^0 la d^2 și se vor deteriora de la d^5 la d^{10}.

Popularea orbitalilor de nelegătură b_{2g} și b_{1u} cu cîte 1 electron previne transferul electronilor din orbitalul $1eg$ către aceștia, în cazul configurațiilor d^3 și d^4. Pentru o configurație d^2, o diferență mică între aceste nivele asociată cu regula lui Hund va facilita tranziția și va diminua destabilizarea legăturii N—N și sarcina negativă a atomilor N.

Proprietățile catalitice ale unui M cu configurația d^3 vor fi superioare celor ale unuia cu configurația d^2. Trecerea la d^4, prin popularea orbitalilor b_{2g} și b_{2u} cu doi electroni, va altera proprietățile catalitice, acești orbitali devenind cei mai ocupați din complex, fapt ce diminuează transferul electronilor în interiorul moleculei N_2 coordinate. La fel, într-un complex octaedric cu configurația d^4, în care un electron este propulsat pe un nivel energetic superior, datorită scindării cîmpului liganzilor, se ajunge la o micșorare a potențialelor de reducere dacă procesul devine bielectronic din mono-electronic. Într-un proces mono-electronic, transferul a doi electroni către molecula N_2 coordinată în complex este mai ușor pentru o configurație d^3 decît pentru una d^4, dacă potențialele de reducere ale M sînt egale.

În concluzie, configurația d^3 pentru un metal tranzițional imprimă proprietăți catalitice optime complexului pentru reducerea N_2 coordinat, în medii protice. Configurațiile $d^5 - d^{10}$ se pot dovedi adecvate pentru activarea dinitrogenului în medii aprotice, în care se includ agenți reducători puternici. Reducerea dinitrogenului coordinat poate avea loc prin protonarea acestuia, așa cum este cazul complecșilor W(0) și Mo(0), preparați în prealabil [20, 21].

II. SISTEME CARE FIXEAZĂ DINITROGENUL ÎN MEDII PROTICE

1. Nitrogenaza

După cum s-a arătat [5], în reducerea enzimatică a dinitrogenului, protonii apei iau parte la formarea amoniacului, care este primul produs detectabil. Intrucît în enzime există o zonă hidrofobică, desfășurarea procesului enzimatic de fixare a dinitrogenului într-adevăr în mediu protic trebuie privită cu circumspecție. Au fost elucidate [22, 23] diverse aspecte ale fixării biologice a dinitrogenului, structura și mecanismul de acțiune a nitrogenazei.

Un rol important îl are ATP care, prin hidroliză cuplată cu transferul de electroni de la agentul reducător către molecula de dinitrogen legată la centrul activ al enzimei, mărește substanțial potențialul de reducere al sistemului. Este esențial [24] faptul că atomii de fier în enzimă sînt legați între ei formînd un cluster capabil să transfere electroni către centrul activ. Chiar la presiuni mari de azot, radamentul reacției concurente de formare a H_2 nu scade sub 25%, astfel că doar 75% din electronii transferați de la agentul reducător se consumă pentru formarea NH_3 din N_2, în conformitate cu reacția:

$$N_2 + 8e^- + 8H^+ \longrightarrow 2NH_3 + H_2$$

Viteza de reducere a dinitrogenului este de aproximativ 0,1—1 moleculă N_2 pe un centru activ într-o secundă; energia de activare (raportată la procesul de transfer de electroni) este de 14 kcal, la temperaturi mai mari de 20°C.

Avîndu-se în vedere că [25] molibdenul în nitrogenază este înconjurat de atomi de sulf cu un atom de fier în vecinătate și că atomii de fier formează clusteri ce conțin sulf, se poate presupune că lanțul de transfer al electronilor, alcătuit din clusterii fier-sulf, are la capăt un atom de molibden legat de aceștia prin punți de sulf.

2. Modele anorganice ale nitrogenazei

a. *Sisteme de hidroxizi de metale tranziționale*

Descoperite în anul 1970 [2, 26—29] pe baza unor presupuneri asupra mecanismului de acțiune a nitrogenazei [13], sistemele de hidroxizi ai unor metale tranziționale reduc reproductibil azotul molecular în medii apoase, alcaline, la hidrazină și amoniac, cu randamente apreciabile.

O suspensie în apă—metanol proaspăt preparată, de hidroxizi de V(II) și Mg(II), obținută dintr-un amestec de soluții de Cl_2 și $MgCl_2$ prin coprecipitare cu hidroxid de potasiu, reduce azotul la hidrazină [27]. Reacția decurge cu viteze și cu randamente mari chiar la temperatura camerei sau mai scăzute, rezultînd hidrazină și amoniac (tabelul 1). În absența $Mg(OH)_2$ coprecipitat cu $V(OH)_2$, reacția decurge

Tabelul 1

REDUCEREA N_2 PE SISTEMUL $V(OH)^2$—$Mg(OH)_2$

Mg^{2+}/V^{2+}, mol/mol	T, °C	P_{N_2}, atm	Timp, min	Randament, %	
				N_2H_4	NH_3
20	−20	1	486	14,4	urme
6	−20	100	10	40	urme
6	−20	100	120	62	urme
20	+20	1	60	5	44

greu. În funcție de natura solventului, de temperatură, de presiune și de *p*H, prin reducerea dinitrogenului rezultă hidrazină sau amoniac, ca în reacțiile:

$$4V(OH)_2 + N_2 + 4H_2O \xrightarrow{Mg(OH)_2} 4V(OH)_3 + N_2H_4$$

$$6V(OH)_2 + N_2 + 6H_2O \xrightarrow{Mg(OH)_2} 6V(OH)_3 + 2NH_3$$

Mecanismul de reducere a azotului presupune activarea și reducerea N_2 în clusteri care conțin cel puțin patru ioni V^{2+}, la hidrazină, ca intermediar, care hidrolizează apoi la NH_3 [30]. Rezultatele obținute reflectă diferențe între mecanismele de formare a amoniacului la $pH > 12$ și la $pH > 14$. La *p*H 14,7 se formează, în principal, amoniac, ca rezultat al reducerii hidrazinei libere care apare în aceste condiții, ca produs intermediar. La $pH > 12$ amoniacul se obține direct din azot, fără formare intermediară de N_2H_4.

La *p*H 14,7 hidrazina și azotul concură pentru centrii activi ai hidroxidului de V(II) și, de aceea, la creșterea presiunii azotului, cea mai mare parte din centri servesc pentru transformarea N_2 în N_2H_4 și doar o mică parte pentru reducerea N_2H_4 la NH_3. La *p*H 12, la care nu se formează hidrazină, creșterea presiunii azotului duce doar la creșterea randamentului în amoniac către o valoare limită. S-a găsit că reacția de reducere a azotului, la valori ale pH-ului mai mici (10,8—14,7) nu depinde de concentrația bazei. Aceste date și alte dovezi experimentale duc la presupunerea că, la valori ale *p*H-ului mai mici de 14, intervine mecanismul formării amoniacului direct din N_2, fără N_2H_4 ca intermediar.

În intervalul de *p*H 12—14 există ambele mecanisme: formarea amoniacului din hidrazină ca intermediar și formarea directă din azot, în sfera de coordinare a V(II). Odată cu creșterea *p*H-ului, al doilea mecanism îl înlocuiește treptat pe primul.

Randamentul global în produși de reacție ($N_2H_4 + NH_3$) crește simbat cu valoarea *p*H-ului, fiind egal, la *p*H 14,7, cu 70%, raportat la V(II) prezent în sistem.

Cantitatea inițială de ioni V^{2+} și raportul molar $[Mg^{2+}]:[V^{2+}]$ în amestecul de reacție influențează activitatea sistemului și modificările sale în timp și hotărăsc asupra distribuției particulelor polinucleare (clusterilor) de V(II), care conțin un număr diferit de ioni V^{2+}. Dispersia finală provine din difuziunea ionilor V^{2+} în matricea de $Mg(OH)_2$, amorfă inițial. La rapoarte mai mari $[Mg^{2+}]:[V^{2+}]$ (concentrație mică a V^{2+}), crește fracțiunea de clusteri cu nuclee puține ($n < 4$) (n = cantitatea de ioni V^{2+} în hidroxidul polinuclear). La rapoarte mici $[Mg^{2+}]:[V^{2+}]$ (concentrație mare a ionilor V^{2+}), crește fracțiunea de clusteri cu mai multe nuclee ($n > 6$) și apare faza $V(OH)_2$, care nu reacționează cu N_2. Formarea hidrazinei decurge ca un proces tetra- sau hexaelectronic. Aceasta necesită participarea unor clusteri cu 4—6 nuclee care provin dintr-un raport optim $[Mg^{2+}]:[V^{2+}]$. Se obține un randament maxim în produși de reacție. Dispersia clusterilor după numărul de nuclee depinde și de concentrația bazei.

Formarea clusterilor cu șase sau mai mulți ioni V^{2+} în domeniul de *p*H 12 face ca, în aceste condiții, azotul să nu suprime complet reacția de formare a hidrogenului. Se poate presupune că se formează îndeosebi clusteri care conțin 8 ioni V^{2+}, din care 6 reacționează cu azotul, iar ceilalți 2 se oxidează la V^{2+} prin reacția cu apa:

$$8V(OH)_2 + N_2 + 8H_2O = 8V(OH)_3 + 2NH_3 + H_2$$

O astfel de stoechiometrie corespunde celei a reacției de reducere a azotului de către complecșii V(II) cu pirocatechină [31], unde se observă, de asemenea, degajarea a 25% hidrogen, raportat la V(II) inițial, în prezența azotului și a fixării biologice a azotului, fapt ce indică un mecanism analog al proceselor.

Influența alcoolilor asupra formării hidrazinei la diferite valori ale *p*H-ului rezultă din capacitatea diferită de deprotonare a moleculelor CH_3OH,C_2H_5OH și H_2O, în sfera de coordinare a vanadiului bivalent. În mod corespunzător, hidrazina se formează la $pH \geqslant 12$, 12,5 și, respectiv, 13,4. Deprotonarea moleculelor de alcool decurge mai ușor decît a moleculelor de apă și, prin urmare, pentru sfera de coordinare se poate scrie:

$$pK_{CH_3OH} < pK_{C_2H_5OH} < pK_{H_2O}$$

În domeniul valorilor mici ale *p*H-ului, în care există condiții pentru formarea combinațiilor polinucleare cu un număr mare de nuclee ($n > 6$), sarcina negativă a clusterului este insuficient de puternică drept reducător pentru formarea hidrazinei (potențialul de oxido-reducere al cuplului N_2/N_2H_4 este egal cu −0,36V la $pH = 0$) și azotul se reduce la amoniac (potențialul cuplului N_2/NH_3 este egal cu +0,1V, la $pH = 0$). La valori mai mari ale *p*H-ului se formează clusteri dublu deprotonați al căror potențial este suficient pentru reducerea azotului la hidrazină.

Deci, potențialul de oxido-reducere al sistemelor se modifică în salturi, odată cu modificarea *p*H-ului, pe seama formării particulelor încărcate negativ prin deprotonarea moleculelor de solvent în sfera de coordinare a combinației polinucleare a vanadiului (II). Rezultă că formarea intermediară a diiminei (N_2H_2) libere [6], este mai puțin favorabilă termodinamic decît formarea N_2H_4. Din compararea potențialelor redox ale cuplurilor N_2/N_2H_2, N_2/N_2H_4 și N_2/NH_3, egale cu −1,1, −0,36 și respectiv +0,1V, rezultă că pentru formarea N_2H_2 sînt necesari clusteri cu potențiale mai mari de −1,1V pentru deprotonare, adică clusteri cu cel puțin două molecule de solvent deprotonate, cu formarea $[V_n(OH)_{2n}(ROH)_{n-4}(RO)_4]^{4-}$ la concentrația $[KOH] \approx 10^2$ mol/l. În medii protice, asemenea condiții nu sînt realizabile.

Un efect analog se observă şi în sistemul de hidroxizi coprecipitaţi $Ti(OH)_3$ — $Mo(OH)_3$. Formarea NH_3 se observă încă din medii slab bazice, în timp ce hidrazina apare la *p*H mai mare de 12. Cercetarea reducerii hidrazinei în atmosferă de argon, în condiţii analoage, a arătat că viteza acestei reacţii, ca şi în sistemul $Mg(OH)_2$ — $V(OH)_2$, aproape că nu depinde de *p*H şi, de aceea, absenţa N_2H_4 la valori ale *p*H-ului mai mici de 12 nu se poate explica prin creşterea vitezei de desfăşurare a reacţiei reducerii sale, conform mecanismului de transformare $N_2 \rightarrow N_2H_4 \rightarrow NH_3$. În prezenţa CH_3OH, activitatea sistemelor este mult mai intensă comparativ cu sistemele apoase. Formarea hidrazinei şi amoniacului are loc la valori mai mici ale *p*H-ului, în prezenţa CH_3OH, la fel ca şi în sistemul $Mg(OH)_2$ — $V(OH)_2$.

Curbele cinetice ale transformării hidrazinei trec printr-un maxim care se atinge în primele minute ale reacţiei. La *p*H = 12,2 viteza de formare a amoniacului depinde linear de concentraţia curentă a hidrazinei, în intervalul de timp 1—20 min. La *p*H mai mic de 11, nu se observă hidrazină în sistem.

În sistemul $Mg(OH)_2$ — $Ti(OH)_3$ — $Mo(OH)_3$ se observă o creştere a proporţiei de amoniac în amestec, la creşterea raportului Mo/Ti de la 0,001 la 0,1 şi formarea NH_3 în medii slab alcaline. Prin urmare, randamentul şi proporţia produşilor de reacţie depind nu numai de *p*H, ci şi de cantitatea de Mo în amestecul de reacţie, fapt ce este legat de modificarea concentraţiei centrilor activi.

Randamentul în produşi de reacţie depinde de presiunea azotului. La Mo/Ti = 0,1, se observă o creştere simbată a randamentelor în N_2H_4 şi NH_3, cu creşterea presiunii azotului; la Mo/Ti = 0,001, randamentul în amoniac trece printr-un maxim, ca şi în cazul sistemului $Mg(OH)_2$ — $V(OH)_2$, la *p*H 14. De aici rezultă că la *p*H 14,2, în funcţie de cantitatea absolută de Mo din sistem, se modifică mecanismul reacţiei de reducere a azotului.

Spre deosebire de sistemele $Mg(OH)_2$ — $V(OH)_2$ şi $Ti(OH)_3$ — $Mo(OH)_3$ unde N_2H_4 este observată din primele momente ale reacţiei, în sistemul $Mg(OH)_2$ — $Ti(OH)_3$ — $Mo(OH)_3$, în domeniul de *p*H în care se formează numai amoniac, hidrazina nu se formează.

Influenţa metodei de preparare a hidroxidului de Ti şi Mo asupra activităţii sale sugerează că azotul este redus de amestecul de hidroxizi în reţeaua căruia sînt distribuiţi cationii Ti^{3+} şi Mo^{3+}. Nici unul din cei doi hidroxizi, singulari, nu reduc dinitrogenul. Creşterea cantităţii de azot redus de hidroxidul mixt cu creşterea conţinutului de Mo denotă formarea soluţiilor solide, în care Mo(III) se află în grupe de clusteri cu un număr divers de atomi de molibden şi nu sub formă de ioni izolaţi.

Modificarea cantităţii absolute şi relative de Mo influenţează distribuţia clusterilor în raport de numărul de ioni Mo^{3+}. Concentraţiile mari de Mo favorizează formarea clusterilor cu număr mare de atomi, reactivi în reducerea azotului. La concentraţii mici ale Mo, creşte numărul de clusteri cu nuclee puţine, conţinînd 2—4 atomi de Mo şi reprezentînd centrii activi pentru reacţia de reducere a dinitrogenului.

Fiecare cluster de Mo^{3+} este înconjurat cu ioni Ti^{3+}, de care este legat prin legături OH^-. Aceştia formează un tot unitar care reacţionează ca o unitate de sine stătătoare. În jurul fiecărui ion Mo^{3+} se află, în medie, 6 ioni Ti^{3+} sau, ţinînd cont de presupusele centre binucleare, de 12 atomi Ti(III), capabili să transfere electroni către molecula de azot legată în complex.

În tabelul 2 [4] sînt prezentate cîteva rezultate obţinute în sistemele $Ti(OH)_3$ — $Mo(OH)_3$ şi $Cr(OH)_3$ — $Mo(OH)_3$. Hidroxizii de Ti(III) şi Cr(III) sînt, practic, inactivi faţă de azot. Starea de oxidare a Mo(III) (configuraţie electronică d^3), a fost confirmată prin ESCA [32]. $Mo(OH)_3$, singur, nu reduce dinitrogenul ci doar prin acţiune combinată cu $Ti(OH)_3$ şi $Cr(OH)_3$ ca agenţi de reducere. Mg^{2+} activează sistemul $Ti(OH)_3$ — Mo(III) în mediu acid, la temperaturi ridicate (peste 80°C). Procesul este catalitic şi se obţin randamente corespunzătoare în N_2H_4 şi NH_3, în raport cu Mo(III), stoechiometria reacţiei pentru formarea N_2H_4 putînd fi descrisă astfel:

$$4Ti(OH)_3 + N_2 + H_2O \xrightarrow{Mo(III)} N_2H_4 + 4TiO_2$$

În absenţa dinitrogenului, sistemul produce dihidrogen din apă, reacţia decurgînd chiar fără Mo(III) şi fiind inhibată de $Mg(OH)_2$ coprecipitat cu $Ti(OH)_3$. Aceasta explică randamentele mari în N_2H_4 şi NH_3 în prezenţa $Mg(OH)_2$, deşi energia de activare pentru reducerea N_2 este mai mică în absenţa $Mg(OH)_2$ (7 kcal/mol) decît în prezenţa sa (13 kcal/mol^{-1}). Măsurătorile de conductibilitate electrică a sistemului concordă cu rezultatele menţionate [32—35] şi corespund caracterului semiconductor al $Ti(OH)_3$, des-

Tabelul 2

REZULTATE ALE REDUCERII N_2 ÎN SISTEMELE $Ti(OH)_3$—Mo(III) şi $Cr(OH)_3$—Mo(III)

Mo/Red	P_{N_2}, atm	T, °C	Timp, min	N_2H_4/Mo
Red = $Ti(OH)_3$	Mediu: $CH_3OH + H_2O$	(raport molar 6,5:1)		KOH = 1M
$2,0 \times 10^{-5}$	100	85	15	87,5
$2,7 \times 10^{-4}$	120	95	15	46,2
1×10^{-2}	100	85	10	2
Red = $Cr(OH)_2$	Mediu: $CH_3OH + H_2O$	(raport molar 5,5:1),		KOH = 0,4M
1×10^{-3}	40	90	15	0,8
1×10^{3}	40	24	180	0,35

creşterii acestui caracter şi efectului catalitic la creşterea concentraţiei Mo în hidroxid, precum şi valorilor energiilor de activare pentru reducerea N_2 la creşterea temperaturii.

Din studii cu raze X ale comportării sistemelor cu Mo(III) în prezenţa CO [36, 37] a rezultat că sistemul de hidroxizi activ în fixarea dinitrogenului are o structură polimerică corespunzătoare unor lanţuri de clusteri. Au fost găsite şi unele similitudini între fixarea azotului în sistemul $Ti(OH)_3$ — $Mo(OH)_3$ şi fixarea biologică a N_2, privind rolul ATP [38, 39] şi al agentului reducător [40].

b. *Amalgame ale metalelor alcaline*

S-a presupus [41] că, dacă transferul electronului către molecula de dinitrogen activată are loc prin reţeaua hidroxidului de titan, atunci prezenţa simultană a unui reducător mai puternic (de exmplu, amalgame de Na, K sau Zn) ar trebui să ducă la transformarea sistemului $Ti(OH)_3$ — Mo(III) într-un sistem catalitic pentru reducerea dinitrogenului şi să crească activitatea acestuia.

Din măsurători cu hidrazină marcată $^{15}N_2H_4$ [42] a rezultat că există, probabil, două tipuri de centri activi şi, în consecinţă, două mecanisme de reacţie. Pe un tip de centru, dinitrogenul este redus la hidrazină, iar pe celălalt tip de centru, are loc reducerea directă a azotului la amoniac, fără eliberare de hidrazină din sfera de coordinare a complexului catalitic.

Reducerea N_2 poate decurge şi fără participarea $Ti(OH)_3$, prin contactul direct dintre amalgamul de metal alcalin, complexul de Mo(III) şi dinitrogen [36, 43]. Produsul de reacţie a fost hidrazina. Reacţia a fost realizată cu concentraţii foarte mici de Mo(III) (10^{-5} — 10^{-7} M) deoarece, la concentraţii mai mari, formarea catalitică a dihidrogenului decurge foarte rapid.

c. *Procedee electrochimice de reducere a dinitrogenului*

Cantităţi considerabile de hidrazină şi amoniac au fost obţinute în sistemul Na(Hg) — $Ti(OH)_3$ — Mo(III cu amalgamul preparat prin electroliza unei suspensii alcool—apoase de $Ti(OH)_3$ — $Mo(OH)_3$, pe un catod de mercur, la temperatura camerei [41, 44].

În soluţii omogene apoase ale complecşilor de Mo, prin reducerea electrochimică a N_2 pe un catod de mercur [45], au fost obţinute doar cantităţi mici de N_2H_4. Cu metilaţi de Ti(III) şi Mo(III) în alcool metilic au fost obţinute cantităţi apreciabile şi reproductibile de hidrazină în timpul electrolizei, folosind un catod de mercur cu potenţial controlat a cărui valoare este mai mică decît valoarea potenţialului necesar pentru formarea amalgamului [46].

Activitatea unui astfel de sistem este dovedită şi de faptul că acesta reduce uşor acetilena la etilenă şi etan [47—50].

d. *Sisteme de complecşi ai V(II) cu catechină*

S-a arătat că dinitrogenul este redus de hidroxizi de $V(OH)_2$ — $Mg(OH)_2$ coprecipitaţi [27, 29, 51—67]. În afară de sistemele de hidroxizi de Ti(III) - Mo(III) descrise anterior, se ştie [60] că suspensiile de $Fe(OH)_2$ se descompun, în anumite condiţii, cu degajare de H_2. S-a arătat [61] că aceasta se datoreşte faptului că $Fe(OH)_2$ se poate disproporţiona în Fe(0) şi hidroxid mixt de Fe(II) — Fe(III). Fe(0) reacţionează cu protonii mediului şi produce H_2, dar este reactiv şi pentru a se combina cu N_2 şi a produce NH_3 şi urme de N_2H_4. Disproporţionarea $Fe(OH)_2$ este accelerată de lumină. Rezultatele lucrării au fost considerate eronate [62], argumentîndu-se că potenţialele termodinamice ale $Fe(OH)_2$ şi Fe(0) sînt insuficiente pentru a reduce N_2. Însă, în acest fel, se ignoră cunoscuta dependenţă a potenţialelor termodinamice de gradul de dispersie. Generat în sistemul $Fe(OH)_3$, Fe(0) este, iniţial, atomic şi, prin urmare, suficient de reactiv. Reacţiile fierului atomic şi ale agregatelor cu masă moleculară mică ale acestuia confirmă reactivitatea antemenţionată. Conform altor lucrări [63, 64], o specie „Fe_2" reacţionează cu N_2 într-o matrice de N_2 solidificat pentru a forma nitruri. Este posibil ca şi alte metale generate într-o formă suficient de dispersată să reacţioneze cu dinitrogenul, suspendate chiar în medii protice. În anul 1972 şi în anii următori, s-a arătat că dinitrogenul poate fi redus cu randamente bune la amoniu, în soluţii omogene, apoase şi alcoolice, de complecşi ai V(II) cu catechină şi cu alţi cîţiva dioli aromatici [68—70]. Cu catechină, în medii apoase, reacţia decurge în domeniul de *p*H 8,5 — 13,5, randamentul maxim fiind observat la *p*H $\approx$ 10. Reducerea are loc la temperatura camerei şi la temperaturi mai joase. În soluţii metanolice, la presiune atmosferică, randamentul în NH_3 atinge 60% în raport cu consumul de V(II), pe cînd, în soluţii apoase sînt necesare presiuni mari pentru asemenea performanţe. În absenţa dinitrogenului, are loc o reacţie de oxidare a V(II) de către solvent, cu degajare de H_2. În cel mai bun caz, 75% din agentul reducător se consumă pentru obţinerea amoniacului, iar restul pentru formarea concurentă a hidrogenului. Stoechiometria reacţiei corespunde următoarei ecuaţii, asemănătoare cu fixarea biologică a azotului:

$$8V^{2+} + N_2 + 8H_2O \longrightarrow 8V^{3+} + 2NH_3 + H_2 + 8OH^-$$

Studiile cinetice [71] asupra oxidării complexului de V(II)-catechină într-o atmosferă de dinitrogen au arătat că ecuaţia de viteză este de forma:

$$-d[V(II)]/dt = k_1[V(II)]^2N_2 + k_2[V(II)]^{1/2}$$

Primul termen se referă la reducerea dinitrogenului la amoniac şi al doilea, la reacţia paralelă şi independentă de eliberare a H_2 din protonii solventului. Dacă reducerea dinitrogenului este oprită brusc în stadiul său iniţial, prin adăugarea unui exces de acid sau de oxidant ($VOSO_4$), apare o cantitate mică de hidrazină, fapt ce confirmă formarea sa ca intermediar [72]. Hidrazina nu părăseşte sfera de coordinare a V(II), ca şi în cazul nitrogenazei [73].

Natura complexului stării de tranziţie este relevată de datele obţinute cu alţi liganzi decît catechina [74]. Termenul de ordinul doi în vanadiu, pentru reducerea N_2, şi de ordinul 0,5, pentru formarea dihidrogenului, sînt indicaţii pentru o structură polinucleară a stării de tranziţie în timpul reducerii dinitrogenului.

Fenolii care conţin două grupe OH— în orto (nu însă şi SH—), pirogalolul sau acidul galic formează

complecşi cu V(II) capabili să reducă dinitrogenul la valori mai mari ale *p*H-ului ($\geq$ 13). Complexul cu acid protocatechinic este inactiv faţă de N_2.

Toate aceste date ca şi domeniul îngust de *p*H în care complecşii V(II) cu catechină formează NH_3 (*p*H 8,5—13,5) din N_2 relevă necesitatea prezenţei unor anumite tipuri de complecşi în formă asociată.

Concluzii asupra fixării reductive, abiotice a azotului

Necesităţile tot mai mari de alimente ale omenirii sînt legate de creşterea corespunzătoare a producţiei agricole, creştere dependentă, într-o mare măsură, de îngrăşămintele cu azot.

Fabricarea acestora prin procedeul clasic, Haber-Bosch, presupune folosirea unor cantităţi enorme de metan sau alte hidrocarburi, ca sursă de hidrogen, şi mari cheltuieli de energie. Este ştiut faptul că rezervele de hidrocarburi ale Terrei sînt limitate şi se impune o cît mai raţională utilizare a acestora.

Astfel, se impune găsirea unor tehnologii noi, complet diferite de cele existente, funcţionale într-un eventual mare impas energetic şi de materii prime.

Bibliografie

1. SHILOV, A. E., Uspekhi Khim., **43**, 1974, p. 863.
2. * * * „Biological Aspects of Inorganic Chemistry", editor Dolphin, D. Ed. Wiley, New York, 1977.
3. * * * „Recent Developments in Nitrogen Fixation", ed. NEWTON, W., POSTGATE, J. R. şi RODRIGUEZ-BARRVECO, C., Academic Press, New York, 1977.
4. * * * „New Trends in the Chemistry of Nitrogen Fixation" ed. CHATT, J., DA CAMARA PINA, L. M. şi RICHARDS, R. L., Academic Press, London, 1980.
5. STRĂJESCU, M., JELERIU, S., VOLOSNIC, M., MĂRGINEANU, F. şi VICOL, M., Rev. Chim. (Bucureşti), **34**, nr. 3, 1983, p. 264.
6. ZONES, S. I., VICKREY, T. M., PALMER, J. G. şi SCHRAUZER, G. N., J. Amer. Chem. Soc., **98**, 1976, p. 7289.
7. ZONES, S. I., PALMER, M. R., PALMER, J. G., DOEMENY, J. M. şi SCHRAUZER, G. N., J. Amer. Chem. Soc., **100**, 1978, p. 2113.
8. STRĂJESCU, M., JELERIU, S., VOLOSNIC, M., MĂRGINEANU, F. şi VICOL, M., Rev. Chim. (Bucureşti), **35**, nr. 1, 1984, p. 59.
9. STRĂJESCU, M., JELERIU, S., MĂRGINEANU, F., VOLOSNIC, M. şI VICOL, M., Rev. Chim. (Bucureşti), **35**, nr. 3, 1984, p. 260.
10. BURNS, R. C. şi HARDY, R. W. F., Molecular Biology, Biochemistry and Biophysics, **21**, 1975.
11. VOLPIN, M. E. şi SHUR, V. B., Doklady Akad. Nauk S.S.S.R, **156**, 1964, p. 1102.
12. ALLEN, A. D. şi SENOFF, C. V., Chem. Commun., 1965, p. 621.
13. BOROD'KO, YU. G. şi SHILOV, A. E., Uspekhi Khim., **38**, 1969, p. 761.
14. KRÜGER, C. şi TSAY, Y-H., Angew. Chem., **85**, 1973, p. 1051.
15. JONAS, K., BRAUER, D. J., KRÜGER, C., ROBERTS, P.J. şi TSAI, Y-H., J. Amer. Chem. Soc., **98**, 1976, p. 74.
16. TREIFEL, I. M., FLOOD, M. T., MARSH, R. E. şi GRAY, H. B., J. Amer. Chem. Soc., **91**, 1969, p. 6512.
17. CHATT, J. şi LEIGH, G. J., Chem. Soc. Rev., **1**, 1972, p. 121.
18. TEUBEN, J. H. şi DE LIEF DE MEIJER, H. J., Rec. Trav. Chim. **90**, 1971, p. 360.
19. MANRIQUEZ, J. M., SANNER, R. D., MARSH, R. E. şi BERAWC, J.E., J. Amer. Chem. Soc., **98**, 1976, p. 3042.
20. CHATT, J., DILWORTH, J. R. şi RICHARDS, R. L., Chem. Rev., **78**, 1978, p. 589.
21. CHATT, J., J. Organometallic Chem., **100**, 1975, p. 17.
22. HARDY, R. W. F., BURNS, R. C. şi PARSHALL, G. W., Adv. Chem. Ser., **100**, 1971, p. 219.
23. LIKHTENSHTEIN, G. I., GVOZDEV, R. I., LEVCHENKO, L. A. şi SYRTSOVA, L. A., Izvest. Akad. Nauk SSSR, Ser. Biol., **1978**, p. 165.
24. GVOZDEV, R. I., SADKOV, A. P., KOTELNIKOV, A. I., şi LIKHTENSHTEIN, G. I., Izvest. Akad. Nauk SSSR, Ser. Biol., **1973**, p. 488.
25. CRAMER, S. P., HODGSON, K. O., GILLUM, W. O. şi MORTENSON, L. E., J. Amer. Chem. Soc., **100**, 1978, p. 3398.
26. DENISOV, N. T., SHUVALOV, V. F., SHUVALOVA, N. I., SHILOVA, A. K. şi SHILOV, A. E., Kinet. Katal., **11**, 1970, p. 813.
27. DENISOV, N. T., EFIMOV, O. N., SHUVALOVA, N. I., SHILOVA, A. K., şi SHILOV, A. E., Zhur. Fiz. Khim., **44**, 1970, p. 2694.
28. DENISOV, N. T., SHUVALOV, V. F., SHUVALOVA, N. I., SHILOVA, A. K. şi SHILOV, A. E., Doklady Akad. Nauk S.S.S.R., **165**, 1970, p. 879.
29. SHILOV, A. E., DENISOV, N. T., EFIMOV, O. N., SHUVALOV, V. F., SHUVALOVA, N. I. şi SAILOVA, A. K., Nature (London), **231**, 1971, p. 460.
30. DENISOV, N. T., OVCHARENKO, A. G., ZVIRIN, V. G., SHILOV, A. E. şi SHUVALOVA, N. I., Nouveau J. Chim., **3**, 1979, 403.
31. BORODKO, Y. G., IVLEVA, I. N., KACHAPINA, L. M., SALIENILO, S. I., SHILOVA, A. K. şi SHILOV, A. E., J. C.S. Chem. Commun., 1972, p. 1178.
32. BORODKO, YU. G., DENISOV, N. T., IOFFE, M. S., KOROSTELEVA, A. I. şi MORAVSKAJA, T. M., Doklady Akad. Nauk S.S.S.R., **238**, 1978, p. 596.
33. DENISOV, N. T., SHILOV, A. E., AHUVALOVA, N. I. şi PANOVA, T. P., React. Kinet. Catal. Lett., **2**, 1975, p. 237.
34. DENISOV, N. T., KOROSTELEVA, A. I., MOROZOV, YU. I. şi KOBELEVA, S. I., Kinet. Katal., **18**, 1977, p. 758.
35. DENISOV, N. T. şi SHUVALOVA, N. I., React. Kinet. Catal. Let., **5**, 1976, p. 431.
36. SHILOV, A. E. SHILOVA, A. K. şi VORONTSOVA, T. A., React Kinet. Catal. Lett., **3**, 1975, p. 143.
37. BAZHENOVA, T. A., IOFFE, M. S., KACHAPINA, L. M., LOBKOVSKAYA, R. M., SHIVAEVA, R. P., SHILOV, A. E. şi SHILOVA, A. LK., Zhur. Strukt. Khim., **19**, 1978, p. 1047.
38. ABALYAEVA, V. E., DENISOV, N. T., KHIDEKEL, M. L. şi SHILOV, A. E., Izvest. Akad. Nauk SSSR, Ser. Khim., 1974, p. 196.
39. ABALYAEVA, V. E., DENISOV, N. T., KHIDEKEL, M. L. şi SHILOV, A. E., Izvest. Akad. Nauk SSSR. Ser. Khim., 1975, p. 2638.
40. OVCHARENKO, A. G., SHILOV, A. E. şi NIKONOVA, L. A., Izvest. Akad. Nauk SSSR, Ser. Khim., p. 1975, p. 534.
41. NIKOLAEVA, G. V., EFIMOV, O. N., BRIKENSHTEIN, A. A. şi DENISOV, N. T., Zhur. Fiz. Khim., **50**, 1976, p. 3030.
42. NIKOLAEVA, G. V., EFIMOV, O. N., BRIKENSHTEIN, A.A. şi SHILOV, A. E., React. Kinet. Catal. Lett., **6**, 1977, p. 349.
43. DIDENKO, L. P., OVCHARENKO, A. G., SHILOV, A. E. şi SHILOVA, A. K., Kinet. Katal., **18**, 1977, p. 1078.
44. EFIMOV, O. N., TSAREV, V. N. şi BRIKENSTEIN, A. A., Zhur. Fiz. Khim., **51**, 1977, p. 1200.
45. ZUEVA, A. E., EFIMOV, O. N, STIRKAS, A. D. şi SHILOV, A. E., Zhur Fiz. Khim., **46**, 1977, p. 760.
46. KULAKOVSKAYA, S. I., SHILOV, A. E. şi EFIMOV, O. N., Kinet. Katal., **18**, 1977, p. 1045.
47. ICHIKAWA, M. şi MESTTSUKA, S., J. Amer. Chem. Soc., **95**, 1973, p. 3411.
48. LEDWITH, D. A. şi SCHULTZ, F. A., J. Amer. Chem. Soc., **97**, 1975, p. 6591.
49. EFIMOV, O. N., ZUEVA, A. F., PETROVA, G. N. şi SHILOV, A. E., Koord. Khim., **2**, 1976, p. 62.
50. PETROVA, G. N., ZUEVA, A. F., EFIMOV, O. N. şi STRELETS, V. V., Zhur. Fiz. Khim., **1**, 1978, p. 3155.
51. DENISOV, N. T., RUDSHTEIN, E. I., SHUVALOVA, N. I. şi SHILOV, A. E., Doklady Akad. Nauk. S.S.S.R., **202**, 1972, p. 263.
52. NIKONIVA, L. A., ISAEVA, S. A., PERSIKOVA, N. I. şi SAILOV, A.E., Kinet. Katal., **18**, 1977, p. 1606.
53. DENISOV, N. T., SHUVALOVA, N. I. şi SHILOV, A.E., Kinet. Katal., **14**, 1973, p. 1325.
54. DENISOV, N. T., SHUVALOVA, N. I., IVLEVA, I. N. şi SHILOV, A.E. Zhur, Fiz. Khim., **48**, 1974, p. 2238.
55. ZONES, Z. I., VICKERY, T. M., PALMER, J. G. şi SCHRAUZER, G. N., J. Amer. Chem. Soc., **98**, 1976, p. 7289.
56. ZONES, Z. I., PALMER, M. R., PALMER, J. G., DOEMENY, J. M., SCHRAUZER, G. N. şi SCHLESINGER, G., Amer. Chem. Soc., **92**, 1970, p. 1808.
57. DENISOV, N. T., OVCHARENKO, A. G., SVIRIN, V. G., SHILOV, A. E. şi SHUVALOVA, N. I., Nouveau J. Chim., **13**, 1979, p. 403.
58. VORONTSOVA, T. A. şi SHILOV, A. E., Kinet. Katal., **14**, 1326.
59. CHATT, J., PEARMAN, A. J. şi RICHARDS, R. L., J. C.S. (Dalton), 1977, p. 1853.
60. SCHIKORR, G., Z. Elektrochem., **35**, 1929, p. 65.
61. SCHRAUZER, G. N. şi GUTH, T. D., J. Amer. Chem. Soc., **98**, 1976, p. 3508.
62. DENISOV, N. T., ZUEVA, A. F. şi SHILOVA, A. K., Kinet. Katal., **19**, 1977 p. 267.
63. BARRETT, P. H. şi MONTANO, P. A., J.C.S., (Faraday), **2**, 1971, p. 72, 378.
64. BARRETT, P. H., PASTERNAK, M. şi PEARSON, R. G., J. Amer Chem. Soc., **101**, 1979, p. 222.
65. HARDY, R. W. F., BOTTOLOMLEY, F. şi BURNS, R. C. „A Treatise on Dinitrogen Fixation", Ed. Wiley, New York, 1979.
66. SCHRAUZER, G. N., Angew. Chem. (Internat. Edn. Eng.), **14**, 1975, p. 514,
67. SHILOV, E. şi SHILOVA, A. K., Zhur. Fiz. Khim., **44**, 1970, p. 288.
68. NIKONOVA, L. A. OVCHARENKO, A. G., EFIMOV, O. N., AVILOV, V. A. şi SHILOV, A. E., Kinet. Katal. 1972, **13**, 1602.
69. NIKONOVA, L.A., PERSHIKOVA, N. I., BODEYKO, M. V., OLEINIK, G. L., SOKOLOV, D. N. şi SHILOV, A. E., Doklady Akad. Nauk S.S.S.R., 1974, **216**, 140.
70. NIKONOVA, A., ISAEVA, S. A., PERSHIKOVA, N. I. şi SHILOV, A.E., J. Mol. Catal., 1975/76, **1**, 367.
71. LUNEVA, N. P., NIKONOVA, L. A. şi SHILOV, A. E., React. Kinet. Catal. Lett., 5, 1976, 149.
72. LUNEVA, N. P., NIKONOVA, L. A. şi SHILOV, A. E., Kinet. Katal., 1977, **18**, 254.
73. THORNELEY, R. N. F., EADY, R. P. şi LOWE, D. J., Nature (London), **272**, 1978, p. 557.
74. ISAEVA, S. A. şi NIKONOVA, L. A., Izvest. Akad. Nauk S.S.S.R., Ser. Khim., 1977, p. 1968.

Intrat în redacţie: 24.VII.1984

noutăți pe meridiane

conjunctură economică

Evoluția producției și consumului mondial de roci fosfatice și de îngrășăminte fosfatice

Deși producția mondială de roci fosfatice a atins în anul 1983 136,7 mil. t, marcînd o creștere de 10,7% (respectiv, 13,2 mil. t față de anul 1982) ea a fost cu 1,7% sub nivelul atins în anul 1981. Aparent, consumul mondial de roci fosfatice a crescut în anul 1983 cu 15,9 mil. t atingînd 139,4 mil. t, ceea ce reprezintă o creștere de 12,9%, dar circa 2,9 mil. t. au fost prelucrate de la producători din stoc.

În S.U.A., în anul 1983, deși producția de roci fosfatice a crescut în comparație cu anul 1982 cu 13,8%, atingînd 5,2 mil. t, ea a rămas cu 22% mai mică decît în anul 1980. În această situație ponderea producției de roci fosfatice a scăzut de la 38,6% din producția mondială în 1981, la 31,3% în anul 1983.

Producția de roci fosfatice din Africa a crescut în anul 1983 cu 3,9 mil. t, respectiv, cu 12,8% față de 1982. Aproape jumătate din sporul de producție a fost realizat în Maroc, a cărui producție de roci fosfatice a depășit în anul 1983, pentru prima dată, 20 mil. t. Producția de roci fosfatice a Tunisiei a înregistrat în anul 1983 un salt important (43% față de 1982) atingînd, pentru prima dată, peste 6 mil. t.

Consumul de roci fosfatice al Africii se menține, ca pondere, constant, și anume, 9% din consumul mondial. Țările socialiste din Europa au înregistrat o creștere de 25,2% față de anul 1982, iar țările vest-europene, o creștere a consumului de 15%.

În Asia, consumul de roci fosfatice a depășit în 1983 producția de roci fosfatice de pe acest continent. Producția de roci fosfatice a R. P. Chineză reprezintă 55% din producția totală a Asiei, iar consumul, 53% din consumul total al Asiei.

Evoluția producției și a consumului mondial de roci fosfatice în mii. t și de îngrășăminte fosfatice în mii. t P_2O_5 sînt indicate în tabelul 1.

Din examinarea acestui tabel, rezultă că, pe zone geografice, balanțele de producție-consum sînt echilibrate numai în Europa de Răsărit. În restul zonelor geografice, există o producție excedentară ce se exportă (America de Nord și Africa) sau o producție insuficientă pentru acoperirea consumului recurgîndu-se la import (Europa de Vest, America Centrală, America de Sud, Asia și Oceania).

În toate zonele geografice, cu excepția Americii Centrale, a Americii de Sud și a Africii și Oceaniei, în anul 1983/84 se remarcă o creștere a consumului de îngrășăminte fosfatice în comparație cu anul 1981/82.

În ceea ce privește consumul de roci fosfatice, se observă în anul 1983 o creștere față de anul 1981, cu excepția Americii de Nord.

Phosph 8 Potas. 135/1985

M.L.

Evoluția producției și consumului mondial de îngrășăminte potasice

Din datele preliminare cu privire la producția și consumul mondial de îngrășăminte potasice din anul 1983/84, a rezultat că ambele au crescut în comparație cu anul 1982/83, și anume, producția mondială cu 13,9%, iar consumul mondial cu 13,1%. Majoritatea producătorilor de îngrășăminte potasice au obținut în anul 1983/84 sporuri importante de producție. Astfel, în Canada, producția de îngrășăminte potasice a crescut cu 33% iar în Uniunea Sovietică, cu 15%. Cu toate aceste sporuri, producția Canadei a fost mai mică cu 2,5% față de anul 1980/81.

În ceea ce privește producția de săruri de potasiu vest-europeană, deși în anul 1983/84 a marcat o creștere de 8,7% față de anul 1982/83, ea a fost cu 8,8% mai mică decît anul 1980/81. Consumul de săruri de potasiu în vestul Europei a crescut în 1983/84 cu 2,3%, față de anul anterior, dar datorită faptului că acest indice este cu mult sub indicele mediu mondial (13,1%) ponderea consumului de îngrășăminte potasice în Europa de Vest a scăzut de la 22,8% din consumul mondial în anul 1982/83, la 20,6%, în 1983/84.

Țările socialiste est-europene au înregistrat în anul 1983/84 o creștere importantă a consumului (16,3%) astfel încît ponderea consumului acestor țări în consumul mondial a crescut de la 36,3% în 1982/83, la 37,4% în 1983/84.

Consumul de săruri de potasiu al Americii de Nord, deși a marcat în anul 1983/84 o creștere de 20,8%, este sub cel atins în anul 1980/81 cu 7,3%.

Producția de săruri de potasiu în S.U.A. a scăzut în anul 1983/84 cu 10,4%.

În Asia, unde producția de săruri de potasiu a crescut în anul 1983/84 cu 16,2%, mai ales datorită unor noi exploatări în Iordania, consumul a crescut cu 20,9% în comparație cu anul 1982/83. Creșterea consumului de săruri de potasiu din Asia se datorește, în principal, creșterii consumului din R. P. Chineză, unde acesta a crescut în 1983/84 cu 78%, în comparație cu 1982/83.

În America de Sud, datorită recesiunii economice, consumul de săruri de potasiu a scăzut în anul 1983/84 cu 13,6%, iar în Africa, cu 7% față de anul 1982/83.

Tabelul 1

	Roci fosfatice				Îngrășăminte fosfatice			
	1981		1983		1981/82		1983/84	
	producție	consum	producție	consum	producție	consum	producție	consum
Total mondial, din care:	139 015	127 495	136 685	139 432	31 063	30 844	33 767	33 013
Europa de Vest	368	20 848	554	20 949	5 336	5 534	5 430	5 839
Europa de Răsărit	29 720	31 370	28 500	35 091	9 462	9 201	9 949	9 818
America de Nord	53 628	38 210	42 573	37 592	6 932	4 917	8 422	5 229
America Centrală	262	1 441	436	1 578	252	545	276	571
America de Sud	2 790	3 096	3 229	3 448	1 287	1 599	1 141	1 338
Africa	33 486	10 263	34 158	12 601	1 406	1 547	1 662	1 102
Asia	21 262	19 396	23 529	25 166	5 224	6 606	5 919	8 019
Oceania	1 504	2 872	1 705	3 007	1 133	1 185	968	1 097

În America Centrală, deși consumul de săruri de potasiu a marcat o creștere de 14,7% față de anul 1982/83, el se află sub nivelul atins în anul 1980/81.

În tabelul 1 se indică în mii. t K_2O evoluția consumului și producției de îngrășăminte potasice.

Tabelul 1

	1981/82		1983/84	
	producție	consum	producție	consum
Total mondial din care:	25 921	23 673	27 841	25 472
Europa de Vest	5 136	4 970	5 352	5 291
Europa de Răsărit	11 909	8 527	12 725	9 552
America de Nord	8 006	5 458	8 625	5 655
America Centrală	—	398	—	406
America de Sud	14	903	—	892
Asia	856	2 751	1 136	3 044
Africa	—	411	—	372
Oceania	—	255	—	260

Din acest tabel rezultă că, în comparație cu anul 1981/82, consumul de săruri de potasiu a înregistrat creșteri în toate zonele geografice, cu excepția Africii.

Phosph & Potas. 135/1985

M.L.

Tendința de creștere a producției de metanol, în perspectivă

Din lucrările unui simpozion axat pe evoluția în perspectivă a producției și consumului de metanol, ținut la sfîrșitul anului trecut la Bruxelles, a rezultat că pînă la sfîrșitul acestui deceniu producția de metanol va spori pe plan mondial cu circa 25%, consumul va crește în mod corespunzător, iar indicele de utilizare a capacităților de producție se va îmbunătăți.

Din lucrările prezentate, a rezultat că în următorii ani țările vest-europene vor recurge la importuri masive de metanol pentru acoperirea necesarului mereu în creștere.

În anul 1984, țările scandinave, care nu produc metanol, au recurs la un import de circa 233 000 t, Europa de Nord-Vest, care a produs 2 424 000 t metanol, a consumat 3 073 000 t metanol, recurgînd la un import de circa 649 000 t, iar țările mediteraneene, a căror producție a atins numai 90 000 t au consumat 492 000 t, acoperîndu-și necesarul cu un import de circa 402 000 t, așa încît la un consum total al țărilor vest-europene de circa 3 798 000 și la o producție totală de 2 514 000 t, s-a recurs la un import total de circa 1 284 000 t. Din alte studii prezentate cu prilejul aceluiași simpozion a rezultat că în anul 1984 importul total al țărilor vest-europene ar fi atins 1,4 mil. t, iar pentru anul 1985 se estimează că acesta a depășit 1,5 mil. t.

Țările exportatoare de metanol, în ipoteza funcționării instalațiilor la capacitate maximă, pot oferi în acest an țărilor vest-europene circa 2,5 mil. t metanol.

Pe plan mondial, se apreciază că în acest an, la o capacitate totală de producție de 19 892 000 t metanol, consumul mondial de metanol va atinge 14 546 000 t, ceea ce reprezintă un indice de utilizare al capacităților de producție de 73%. În perspectivă, însă, situația se va ameliora, treptat.

Astfel, în anul 1986, capacitatea mondială de producție a metanolului este estimată la 20 394 000 t, iar consumul mondial la 15 224 000 t, ceea ce reprezintă un indice de utilizare de 75%, iar în anul 1987, cînd se întrevede menținerea capacităților mondiale de producție a metanolului, consumul mondial este estimat la 16 010 000 t, ceea ce reprezintă un indice mediu de utilizare al capacităților de producție de 79%.

În ceea ce privește consumul mondial de metanol, prognozele sînt întocmite în două variante, și anume:

— varianta *a*, în care consumul mondial de metanol în perioada 1987—1990 va spori cu numai 5% anual și

— varianta *b*, în care consumul mondial de metanol va spori în aceeași perioadă, cu 10% anual.

Capacitatea mondială de producție a metanolului, estimată pentru anul 1990, pe baza investițiilor preconizate a se realiza pînă atunci, la 23 000 000 t, va prezenta în cazul variantei *a* un indice de utilizare de 81% (la un consum de 18 534 000 t) și un indice de utilizare de 93%, în cazul variantei *b* (la un consum de 21 309 000 t).

În anul 1984, situația capacităților de producție de metanol pe zone geografice a fost următoarea:

În America de Nord, capacitatea de producție totală în funcțiune a fost de numai 5 284 000 t, ca urmare a închiderii și dezafectării în anii 1982—1984 a unor instalații de metanol cu o capacitate totală de producție de 2 497 000 t. În perspectiva imediată nu se prevăd a fi construite noi capacități de producție.

În Europa de Vest, capacitatea de producție totală a instalațiilor de metanol în funcțiune în anul 1984 a fost de numai 2 789 000 t, ca urmare a închiderii în anii 1982—1984 a unor instalații de metanol cu o capacitate totală de producție de 450 000 t/an. Ca și în America de Nord, nu se află în construcție nici o instalație și nici nu se prevede a se construi vreuna pînă la sfîrșitul acestui deceniu.

În America de Sud, capacitatea de producție existentă în anul 1984 a atins 598 000 t/an; în prezent, nu se află în investiție nici o capacitate nouă, dar, în perspectivă, se prevăd mai multe instalații cu o capacitate totală de 2 565 000 t/an. În Orientul Extrem și în Asia, capacitatea de producție totală în funcțiune existentă în 1984 a atins 1 717 000 t, iar în construcție se aflau numeroase instalații cu o capacitate de producție totală de 2 040 000 t/an.

Trebuie menționat că în această zonă geografică au fost dezafectate din lipsă de eficiență economică, în anii 1982—1984, instalații de metanol cu o capacitate totală de 1 051 000 t. Pînă la sfîrșitul acestui deceniu, în această zonă geografică se prevăd a fi realizate noi instalații de metanol cu o capacitate totală de producție de 452 000 t/an.

În țările Orientului Mijlociu și în Africa, capacitatea totală de producție de metanol în anul 1984 a atins 1 721 000 t, iar în construcție se aflau instalații cu o capacitate totală de 660 000 t. În țările din răsăritul Europei, capacitatea totală de producție a metanolului în anul 1984 a atins 3 455 000 t iar în curs de construcție se aflau noi instalații cu o capacitate totală de 1 685 000 t/an.

În comerțul mondial, metanolul ocupă un loc tot mai important. Canada, de pildă exportă importante cantități de metanol în Japonia, Asia și Europa de Vest iar S.U.A., al cărei consum este estimat în acest an la 3,9 mil. t importă circa 1,2 mil. t din Trinidad.

În măsura în care prețurile metanolului vor crește pe piața mondială, este posibil ca, în S.U.A., unele din instalațiile închise cu numai 2—3 ani în urmă să fie repuse în funcțiune, dar orice excedent de metanol riscă să exercite presiuni asupra prețului acestuia.

Pe piața vest-europeană, metanolul nu este importat decît în puține cazuri direct de marii consumatori, în majoritatea cazurilor fiind importat de întreprinderi comerciale, situații în care livrările se fac în loturi mici de ordinul a 3000 t fiecare. Un terminal cu o capacitate mare de depozitare de metanol există numai la Rotterdam, terminalele celelalte avînd capacități mici de depozitare. În această situație, țările mari exportatoare de metanol preferă să lucreze direct cu consumatorii în timp ce producătorii locali vest-europeni livrează cantități mici în cisterne auto sau de cale ferată, obținînd prețuri mai bune, condiții în care prețul metanolului variază în aceeași perioadă în limite largi, în funcție de condițiile de livrare și de cantitatea achiziționată.

La nivelul anului 1985, se prevede ca țările vest-europene să importe următoarele cantități de metanol (în t) de la principalele țări exportatoare:

Uniunea Sovietică	500 000
Arabia Saudită	500 000
Canada	170 000
Noua Zeelandă	180 000
Libia	500 000
Trinidad	150 000
R. D. Germană	225 000
Bahrain	75 000
Malaezia	100 000—200 000
Iugoslavia, Algeria, Mexic	175 000

Din examinarea acestor date, rezultă că pentru toate țările vest-europene principalii exportatori de metanol sînt Uniunea Sovietică, Arabia Saudită și Libia, adică țările ce dispun de mari resurse de gaze naturale și și-au construit în ultimii ani mari capacități de producție, cu o eficiență economică corespunzătoare.

ECN 1159/1985

M.L.

Stadiul actual și perspectivele de extracție a uraniului din fosfați

Producția de uraniu a țărilor nesocialiste a atins în anul 1984 circa 43 000 t U_3O_8, ceea ce reprezintă o producție de uraniu de 37 000 t. Capacitatea de producție a instalațiilor de extracție a oxidului de uraniu din aceste țări a fost în anul 1984 de circa 50 000 t, situație în care indicele de utilizare medie al capacităților de producție a fost de circa 86%. Din întreaga producție de oxid de uraniu realizată, circa 1 350 t, respectiv, 3,1% a fost extrasă din acid fosforic.

În cristalele de apatită, atomii de uraniu iau uneori locul atomilor de calciu. Această situație apare frecvent la toți fosfații de origine sedimentară, conținutul în uraniu al acestor apatite variind între 30 și 200 p.p.m.

În tabelul următor se indică, în p.p.m., conținutul de uraniu al principalelor zăcăminte de fosfați:

Fosfați din sudul, centrul și estul Floridei	100
Fosfați din nordul Floridei	70
Fosfați din Carolina de nord	60
Fosfați din Wyoming	83
Fosfați din Montana	84
Fosfați din Utah	98
Fosfați din Idaho	124
Fosfați din Mexic	100
Fosfați din Peru	100
Fosfați din Maroc	110
Fosfați din Sahara de vest	100
Fosfați din Algeria	100
Fosfați din Tunisia	60
Fosfați din Togo	120—140
Fosfați din Egipt	100
Fosfați din Israel	50—150
Fosfați din Iordania	120
Fosfați din Irak	130
Fosfați din Australia	68

Pe baza unor studii recente a rezultat că din extracția actuală anuală mondială de fosfați bruți, uraniul ce se poate recupera reprezintă circa 20% din necesarul actual mondial de uraniu, cu randamente de extracție ce pot varia între 50—90%, în funcție de compoziția fosfaților.

Desigur, extracția oxidului de uraniu din fosfați, respectiv, din acidul fosforic brut rezultat din atacul fosfaților cu acidul sulfuric este și în funcție de costul acestuia. Costul de extracție și preparare a oxidului de uraniu din zăcămintele de uraniu este, în medie, de 55 $/kg, în timp ce costurile de extracție a oxidului de uraniu din acidul fosforic prin procedeul convențional (DEPA : TOPO)ating 60—65 $/kg. Prețurile de vînzare a oxidului de uraniu extras din zăcăminte variază între 55 și 66 $/kg, așa încît pentru a nu recurge la import, extracția de oxid de uraniu, chiar prin procedeul convențional, în țările ce dețin sau prelucrează mari cantități de fosfat apare atractivă. Acesta este, de fapt, și motivul principal pentru care, așa cum s-a mai menționat, 3,1% din producția mondială de uraniu este extrasă din acid fosforic.

Principalele unități de extracție a uraniului din țările nesocialiste sînt următoarele:

IMC — Florida, cu o capacitate de producție anuală de circa 910 t oxid de uraniu; Frece Port Uranium Recovery-Louisiana, cu o capacitate de producție de 500 t/an; Earth Science Extraction, din Calgari, Canada, cu o capacitate de producție de 54 t/an și Unipray-Belgia, cu o capacitate de producție de 42 t/an. În același an, se aflau în curs de montaj, în Florida, alte trei instalații cu o capacitate totală de producție de circa 500 t/an oxid de uraniu.

Trebuie subliniat faptul că, deși numărul de instalații existente pentru recuperarea uraniului din acidul fosforic este încă relativ mic, cercetări extinse (atît în fază de laborator cît și de pilot) se desfășoară în foarte multe țări de pe toate continentele și îndeosebi în țările ce dețin zăcăminte de fosfați sau produc cantități importante de acid fosforic. În această situație se află Marocul, Tunisia, Africa de Sud, Brazilia, Franța, R. F. Germania, Turcia, Spania, Belgia, Iordania, Iugoslavia, Israel, etc.

În general, în prezent, extracția uraniului din acidul fosforic se face cu ajutorul solvenților. În majoritatea instalațiilor, ca solvenți se folosesc un amestec de acid di-2-etilhexilfosforic (DEPA) și oxid de trioctil fosfină (TOPO). În alte instalații, ca prim solvent se folosește acidul feniloctilfosforic (OPPA) și numai în a doua fază se recurge la amestecul de solvenți DEPA-TOPO. În alte procedee în curs de experimentare se folosește atacul fosforitelor cu acid clorhidric, în loc de acid sulfuric, urmat de extracția uraniului cu solvenți din acidul fosforic rezultat.

În ultimul timp, în R. F. Germania s-a pus la punct un nou procedeu de extracție a uraniului, denumit Uraphos în care drept solvent se utilizează o soluție de 2% tridodecilamină în lampant. Conținutul în hidrocarburi aromatice al lampantului nu trebuie să depășească 0,8%. Acidul fosforic supus extracției poate avea un conținut de 25—40% P_2O_5. Uraniul este extras sub formă de polifosfat. După extracție, faza organică este spălată mai întîi cu o soluție de 1—2% acid sulfuric și apă cu o soluție de hidroxid de sodiu de 10%. La această ultimă spălare, se lucrează într-o primă etapă la un $pH = 12$ pentru separarea cantitativă a fierului și, apoi, la un $pH = 13,3$, la care uraniul se extrage cantitativ sub formă de fosfat de uranil.

În comparație cu procedeul DEPA-TOPO, la care solvenții costă circa 8,50 $/galon, în procedeul Uraphos, solvenții costă numai 1,6 $/galon. Noul procedeu a fost experimentat începînd din anul 1982 într-o instalație pilot mobilă cu o capacitate de prelucrare de 6 t/zi acid fosforic de către compania austriacă Chemie Linz asupra unui acid fosforic cu 24% P_2O_5, 3,5% acid sulfuric, 2,5% acid fluorhidric, 0,4% fier și 65 p.p.m. uraniu. Randamentul de recuperare a oxidului de uraniu a fost de 92%, iar diuranatul de sodiu rezultat a avut un conținut de 81,6% oxid de uraniu. Rezultatele obținute permit să se aprecieze că extracția uraniului din acid fosforic este nu numai necesară (pentru a preveni poluarea radioactivă a solurilor ce folosesc îngrășăminte fosfatice) dar și eficientă.

Chem. Ind. 2/1985

M.L.

• tehnico-științifice

Un nou procedeu pentru obținerea stirenului

Compania vest-germană Lurgi a pus la punct un nou procedeu pentru fabricarea izotermă a stirenului monomer. Acest procedeu a fost larg experimentat în fază de laborator și de pilot.

Cercetările axate pe punerea la punct a noului procedeu izoterm au început în anul 1977, în colaborare cu compania Montepolimeri din Italia. Noul procedeu se caracterizează prin următoarele avantaje:

— un raport mic între abur și etilbenzen;
— un grad ridicat de conversie a etilbenzenului la stiren, ceea ce duce la un consum specific mai redus de utilități decît în procedeele convenționale adiabatice;
— o selectivitate ridicată;
— un randament de conversie ridicat;

Procedeul izoterm folosește un catalizator fabricat de compania Süd Chemie. Obiectivul principal urmărit în noul procedeu era reducerea consumului foarte mare de abur din procedeele adiabatice convenționale.

Această reducere a devenit posibilă datorită folosirii unui reactor un fascicul tubular încălzit cu ajutorul unui circuit de săruri topite, care permite desfășurarea procesului în condiții izoterme.

În noul procedeu, secția de fabricație propriu-zisă a stirenului se reduce la reactorul cu fasciculul tubular menționat. Acest reactor poate fi introdus în instalațiile noi și în cele existente, cu prilejul modernizării acestora.

Procedeul izoterm a fost experimentat într-o instalație pilot, amplasat la complexul de la Mantova, Italia și, în prezent, s-a trecut la realizarea unui reactor industrial cu fascicul tubular, cu o capacitate de producție anuală de 150 000 t. Compania Montepolimeri, care deține două instalații de stiren prin procedeul Monsanto, avînd fiecare o capacitate de producție de 150 000 t/an intenționează să le modernizeze trecîndu-le pe procedeul izoterm Lurgi, respectiv, introducînd cîte un reactor cu fascicul tubular la fiecare. Costul acestei modernizări este estimat la 5 mil. $.

Principalii producători vest-europeni de stiren, și anume, Dow Chemical, BASF, Shell Chemical, B. P. Chemicals, Atochem și Cd. F. Chimie și-au manifestat, de asemenea, interesul pentru noul procedeu izoterm.

Principalele performanțe ale noului procedeu în comparație cu cele realizate prin procedeele convenționale sînt următoarele:

Caracteristici	Procedeul izoterm	Procedeul convențional
— consumul de abur, t/t etilbenzen	0,7	1,3—2,5
— gradul de conversie al etilbenzenului, %	< 60	45—50
— selectivitate moli, %	< 93	90
— 1 etilbenzen/1 catalizator·h	1	2

Autorii procedeului atrag atenția asupra faptului că în timp ce consumul de abur/t de etilbenzen crește la 0,8 t, gradul de conversie al etilbenzenului crește la 70%.

Din datele prezentate rezultă o reducere substanțială a consumului de abur/t de etilbenzen în cazul procedeului izoterm în comparație cu procedeele convenționale, reducere ce explică interesul prezentat de către marii producători de stiren pentru acest nou procedeu. El constituie totodată un exemplu în plus de găsire a unor noi soluții pentru reducerea consumurilor energetice în industria petrochimică, care, cum se știe, este o mare consumatoare de energie.

ECN 1162/1985

M. L.

Noi tipuri de îngrășăminte fluide

În ultimii ani, în majoritatea țărilor industrializate, utilizarea îngrășămintelor fluide, sub formă de soluții limpezi sau de suspensii a cîștigat din ce în ce mai mult teren, ponderea acestora în consumul total de îngrășăminte crescînd continuu. Cea mai mare utilizare o cunosc îngrășămintele fluide în S.U.A., unde soluțiile de amoniac și cele de uree—azotat de amoniu sînt folosite în mod uzual.

În R. S. Cehoslovacă, unde producția de îngrășăminte fluide a început cu 18 400 t în anul 1978, a atins în anul 1984 circa 60 000 t.

În Slovacia, a început în anul trecut producerea unui nou îngrășămînt lichid cu azot DAM-390, al cărui volum de producție va atinge la sfîrșitul viitorului cincinal 100 000 t/an.

Unul dintre principalii factori care a stimulat în ultimii ani o extindere atît de rapidă a utilizării îngrășămintelor fluide îl constituie faptul că acestea pot fi obținute din materii prime de calitate inferioară și, în consecință, mai ieftine. În ceea ce privește îngrășămintele fluide în suspensie, extinderea lor s-a datorat și faptului că în ele pot fi înglobați și compuși cu solubilitate mai redusă (de exemplu, săruri de potasiu).

De asemenea, îngrășămintele în suspensie pot fi realizate cu ușurință într-o gamă largă de proporții, în funcție de nevoile individuale ale solului și ale culturilor pe suprafețe relativ strînse, operația ce devine foarte anevoioasă în cazul îngrășămintelor solide. La îngrășămintele fluide în suspensie, această flexibilitate în funcție de necesități se realizează porrind de la o suspensie de bază cu o compoziție de 9—23—0 la care se pot adăuga cu ușurință atît săruri de potasiu, cît și sulf sau alte microelemente.

Cercetări ample axate pe obținerea îngrășămintelor fluide au început în anii 1970 în S.U.A., sub conducerea companiei TVA. Un prim îngrășămînt cu azot în suspensie realizat a fost ureea—azotatul de amoniu cu compoziție 31—0—0, care se prepară prin adaosul de 1,5% argilă într-o soluție de uree de 75%, în care se adaugă azotat de amoniu și uree.

Ca agent de dispersie se folosește pirofosfatul tetrasodic. Suspensia se prepară la temperatura de 66°C într-un vas echipat cu dispozitiv de amestecare, în care se introduce apa, ureea și azotatul de amoniu. Suspensia realizată (de uree—azotat de amoniu) este răcită la 54°C cu ajutorul unui schimbător de căldură și, apoi, este introdus într-un vas în care se amestecă cu argilă. După omogenizarea suspensiei, aceasta este introdusă pe partea superioară într-un turn de evaporare prin pulverizare în care aerul proaspăt, folosit pentru răcire, circulă în contracurent, fiind introdus pe la partea inferioară a turnului. În mod similar se prepară și o suspensie de uree-azotat de amoniu de tipul 36—0—0. În acest caz, ca materii prime se folosesc, fie uree și azotat de amoniu solid, fie, în cazul integrării acestei fabricații pe o platformă industrială în care se produc cele două materii prime, soluții fierbinți de azotat de amoniu de 88% și de uree de 87%.

Din experimentul efectuat, a rezultat, că la îngrășămintele în suspensie uree—azotat de amoniu 36—0—0, după o perioadă de depozitare de 30 de zile la temperatura de 27°C, fără amestecare nu se observă nici o depunere sau aglomerare de cristale. Viscositatea suspensiei este de 250—600 cP la 27°C și 600—1500 cP la 0°C. Temperatura de solidificare a suspensiei este de —26 pînă la —28°C, iar greutatea specifică este 1,3, *p*H-ul suspensiei este de 6,5—7,0. Întrucît în ultimii ani, s-au constatat efecte ale lipsei sulfului din sol asupra randamentului culturilor și a calității cerealelor obținute, s-a trecut la fabricarea unui îngrășămînt în suspensie de tipul 29—0—0 cu 5% sulf ce se introduce în suspensie sub formă de sulfat de amoniu.

Fabricația acestui îngrășămînt 29—0—0—5 S constă din introducerea într-un reactor, echipat cu dispozitiv de amestecare, a unei soluții de 70% uree, 93% acid sulfuric, amoniac și apă la temperatura de 117°C, menținînd *p*H = 6,3. După omogenizarea soluția rezultată este trecută printr-un schimbător de căldură răcit cu apă, de unde, la 54°C, este introdusă într-un vas de amestecare împreună cu argila. Cantitatea de argilă este astfel calculată ca în produsul finit să se găsească în proporție de 2%.

În final, suspensia obținută este trecută printr-un turn de evaporare, ca și în cazul precedent, și evacuată pe baza acestuia la temperatura de 41°C.
Acest îngrășămînt are o viscozitate de 400 cP la temperatura de 27°C și de 1 200 cP temperatura de 0°C. El se solidifică la temperatura de −26°C pînă la −29°C și poate fi vehiculat prin pompe pînă la temperaturi apropiate de cea de solidificare. *p*H-ul suspensiei este 7.
Îngrășămîntul 29−0−0−5S preparat ca mai sus poate fi amestecat, în continuare, cu alte substanțe nutritive pentru a se ajunge la una din următoarele proporții $N:P_2O_5:K_2O$:13−13−13; 7−14−28; 10−9−9; 21−7−7; 15−15−15.
Un nou tip de îngrășămînt lichid a fost realizat recent în California, prin tratarea ureei cu acidul sulfuric. Este vorba de uree-acid sulfuric [$(NH_2)_2COH_2SO_4$) care are un $pH = 1$ și care trebuie vehiculat în recipienți din oțeluri inoxidabile. Acest produs poate fi folosit și la tratamentul solurilor și al apelor alcaline, sau în irigații, cînd solul conține depuneri prea mari de bicarbonat de calciu.
Pentru obținerea de îngrășăminte de tipul 28−0−0−5S, se pot folosi și amestecuri de uree—azotat de amoniu — tiosulfat de amoniu, care prezintă ca principal avantaj faptul că viteza de hidroliză a ureei și de volatilizare a azotului este mult mai redusă în prezența tiosulfatului de amoniu.
Cele cîteva exemple de îngrășăminte fluide ce au început a fi fabricate pe scară industrială trebuie apreciate doar ca un început, întrucît în țările industrializate care pot realiza fără mari dificultăți echipamentele necesare depozitării și distribuirii îngrășămintelor fluide, cercetările continuă pentru a realiza noi tipuri, cît mai adecvate scopului pentru care sînt realizate.
Nitrogen 153/1985

M. L.

Dezvoltarea industriei chimice în R. S. F. Iugoslavia

În ultimi douăzeci de ani, industria chimică iugoslavă a cunoscut cea mai dinamică dezvoltare dintre toate ramurile industriale. Astfel, în perioada 1970−1982, în timp ce indicele mediu anual de dezvoltare a producției industriale a atins 6,5%, indicele mediu anual de creștere a producției industriei chimice a atins 9,7%.
Ca urmare a acestei dezvoltări, ponderea producției industriei chimice în producția totală industrială a Iugoslaviei a crescut de la 7,5% la 8,4% în perioada amintită, valoarea totală a producției chimice a crescut de la 986 mil. $ la 4 810 mil. $, iar consumul de produse chimice pe locuitor, de la 56,8 la 243,2 $.
Din totalitatea produselor realizate de industria chimică, circa 75% au fost prelucrate mai departe în industria chimică, 12% au fost consumate în agricultură, 5% în industria textilă și 4,5% în industria de prelucrare a cauciucului, 3,5% în alte ramuri industriale.

Tabelul 1

Materii prime	1981		1982	
	t	mii $	t	mii $
Benzină primară	328 700	140 519	327 600	137 592
Gaze naturale, m^3	$99 \cdot 10^6$	15 460	$111{,}4 \cdot 10^6$	17 400
Fosfați bruți	1 223 000	93 380	1 173 708	75 335
Săruri de bor	14 340	4 210	14 050	4 120
Săruri de potasiu	422 000	58 460	415 574	55 480
Sare gemă	102 265	2 372	96 140	2 230
Sulf	16 867	2 770	14 444	2 440

Tabelul 2

Anul	Total industria chimică	din care:		
		produse chimice de bază	fibre chimice	cauciuc sintetic
1970	290,4	266,6	12,7	11,1
1975	915,1	833,9	48,5	32,7
1980	1970,1	1824,2	61,4	84,5
1981	2206,1	2026,7	79,8	99,6
1982	1831,1	1657,7	83,4	90,9

În industria chimică iugoslavă, principalele materii prime de bază sînt obținute din import. Astfel, cu excepția piritei, care se obține din zăcăminte proprii, toate celelalte materii prime de bază (fosfați, săruri de potasiu, sare, sulf, borați, minereuri de titan, țiței, gaze naturale, precum și o parte din celuloza și grăsimile necesare) sînt procurate din import.
În tabelul 1 sînt indicate cantitățile, în tone, și valorile, în mii $, pentru principalele materii prime importate de industria chimică în anii 1981 și 1982.
În tabelul 2, se indică evoluția importului de materii prime, în mil. $, pe ansamblul industriei chimice și pe subramuri principale, în perioada 1970−1982.
Din examinarea tabelului 2, rezultă o dinamică crescîndă a importului de materii prime pentru industria chimică pînă în anul 1982, cînd a fost mai redus decît în 1981 cu aproape 400 mil. $.
Din structura importului rezultă că ponderea cea mai mare o ocupă materiile prime destinate industriei chimice de bază, și anume, 71% în anul 1981 și, respectiv, 75% în anul 1982.
Dintr-un calcul efectuat de experții iugoslavi a rezultat că dacă în anul 1982 s-ar fi renunțat la cele 1,83 mrd. $ pentru importul materiilor prime necesare industriei chimice și s-ar fi importat produsele finite livrate de aceasta beneficiarilor existenți la acea dată, valoarea produselor chimice importate ar fi atins 2,5 mrd. $.
Eficiența prelucrării de către industria chimică iugoslavă a materiilor prime importate va spori în continuare, prin înlocuirea unora dintre materiile prime importate cu altele, cu un grad de prelucrare mai redus, care să fie prelucrate în mai mare măsură în țară, reducînd valoarea importului, cît și prin prelucrarea superioară a materiilor importate.
Dinamica producției principalelor produse chimice în perioada 1970−1982 este indicată, în tone, în tabelul 3.
Capacitatea de producție în funcțiune la 31.01.1984, în t/an, cele în curs de montaj pînă în anul 1985 și capacitatea totală de producție din anul 1985 în t/an sînt indicate pentru principalele produse chimice în tabelul 4.
Pentru perioada 1986−2000, industria chimică Iugoslavă se va dezvolta în următoarele direcții:
− produse chimice de bază și, în mod special, pentru agricultură;
− produse petrochimice de bază (olefine, hidrocarburi aromatice și monomeri);
− materiale plastice, fibre sintetice și cauciucuri sintetice;
− produse intermediare de bază pentru industria antidăunătorilor, a medicamentelor și a auxiliarilor pentru industria ușoară.
În ceea ce privește îngrășămintele chimice, consumul acestora a crescut de la 100,9 kg/ha arabil în 1977, la 165 kg/ha în anul 1985, urmînd ca acesta să crească continuu, pentru a atinge 250−280 kg/ha, în anul 2000.
În vederea atingerii acestui obiectiv, producția de îngrășăminte trebuie să crească la 2 mil. t substanță activă, pentru care sînt necesare 1,6 mil. t amoniac 750 000 t P_2O_5, sub formă de acid fosforic și 1 mil. t sub formă de clorură de potasiu (60% K_2O), precum și 2 mil. t acid sulfuric.
În vederea realizării acestui amplu program, în prezent sînt în curs de punere în funcțiune următoarele instalații:
− la Kutina, o instalație de amoniac de 462 000 t/an, o instalație de acid sulfuric de 500 000 t/an și o instalație de acid fosforic de 165 000 t/an. Pe aceeași platformă s-a pus în acest an în funcțiune și o instalație de negru de fum, cu o

Tabelul 3

Produsul	1970	1975	1980	1981	1982
Clor	45 564	43 244	72 735	112 906	108 488
Amoniac	346 000	475 000	492 000	512 000	515 000
Acid clorhidric	24 551	41 926	79 183	86 678	89 379
Acid azotic (100%)	579 000	634 000	691 000	726 000	729 000
Acid sulfuric	747 000	935 000	1 186 000	1 248 000	1 183 000
Acid fosforic (100%)	132 300	164 497	279 296	295 862	271 922
Sodă caustică	45 510	45 791	55 747	45 642	50 939
Sodă electrolitică	51 138	51 696	80 638	131 570	118 262
Azotat de amoniu tehnic	6 406	19 563	19 726	22 344	30 747
Azotat de amoniu îngrășămînt	310 000	409 100	374 738	381 421	391 099
Sodă	113 361	146 777	129 069	147 156	181 880
Hipoclorit de sodiu.	28 515	38 761	68 768	84 444	76 752
Tripolifosfat de sodiu	28 341	44 475	57 135	72 586	72 886
Carbid	113 000	47 682	38 082	40 356	39 002
Fosfat de potasiu	—	—	26 200	27 059	33 640
Acetilenă	4 287	5 819	7 847	8 465	8 220
Etilenă	20 827	16 412	113 453	143 430	167 474
Propilenă	10 073	8 869	48 661	62 942	78 259
Fracțiune C_4	4 739	6 187	32 339	36 307	47 579
Benzen	2 335	39 141	18 207	40 259	21 182
Toluen	—	21 288	5 804	7 051	6 352
Ortoxilen	—	11 239	4 519	3 669	75
Meta- și paraxilen	—	37 119	14 226	12 785	127
Metanol	4 970	—	95 451	91 544	102 526
Formaldehidă	33 377	72 585	122 960	122 609	121 748
Stiren	8 394	10 318	8 847	7 101	3 765
Anhidridă ftalică	1 211	975	16 766	21 566	22 350
Anhidridă maleică	—	—	5 884	8 493	8 058
Clorură de vinil monomer	15 804	6 300	20 773	105 193	93 296
Dodecilbenzen	3 663	3 600	6 841	9 576	6 894
Dodecilbenzen sulfonat	8 996	13 155	12 700	17 800	12 820
Tricloretilenă	5 601	741	6 198	7 815	5 614
Acid monocloracetic	925	1 180	1 756	1 761	1 547
Sulfură de carbon	11 408	13 384	4 548	7 379	8 518
Propilenoxid	—	—	17 003	15 003	15 507
Polioli	—	—	18 676	16 437	18 054
Materiale plastice și rășini sintetice din care:	113 947	201 477	516 330	560 628	524 209
Carboximetilceluloză	3 935	4 138	5 085	5 141	4 366
Nitroceluloză	3 167	3 145	5 936	5 936	4 860
Celofan	4 740	9 308	9 005	8 980	8 190
Polistiren	7 237	12 597	45 179	41 293	29 457
Polietilenă de joasă densitate	20 275	20 179	67 547	76 134	83 363
Polietilenă de înaltă densitate	—	—	31 925	39 792	45 745
Policlorură de vinil	23 116	40 333	139 477	155 398	127 352
Alcool polivinilic	8 255	11 651	17 200	22 749	18 275
Fenoplaste	6 449	22 815	25 902	29 872	26 867
Aminoplaste	20 407	47 866	84 721	85 659	82 592
Rășini poliesterice	6 122	11 255	24 438	24 457	20 868
Fibre sintetice, din care:	8 690	19 293	49 860	50 968	61 164
PNA	6 145	14 421	16 418	16 686	25 048
Poliamide	2 545	4 062	6 440	7 111	8 405
Poliesteri	—	810	23 306	23 386	24 830
Polipropilenă	—	—	3 696	3 785	2 881

capacitate de producție de 42 000 t/an. — la Pancevo, s-a montat o instalație de amoniac cu o capacitate de producție de 300 000 t/an, iar la Kikinda, o instalație de metanol cu o capacitate de producție de 200 000 t/an și una de acid acetic, cu o capacitate de producție de 100 000 t/an.

În ceea ce privește producția de clor, ținînd seama de dezvoltarea industriei de policlorură de vinil, precum și de necesarul de clor destinat albirii celulozei, necesarul total de clor ce va fi asigurat prin instalații proprii va atinge la nivelul anului 2000 circa 400 000 t/an, care reprezintă totodată, și o producție de hidroxid de sodiu electrolitic de circa 450 000 t/an.

Producția de sodă calcinată se va dubla ajungînd la un nivel de 500 000—530 000 t/an, ceea ce implică construirea unei noi instalații de sodă.

Producția de materiale plastice va spori în mod simțitor, astfel încît consumul de produse petrochimice să crească de la 18 kg/locuitor în anul 1982 la 70—80 kg/locuitor în anul 2000, situație în care numai producția de olefine trebuie să atingă la sfîrșitul intervalului 500 000 t/an.

Chem. Ind. 2/85

M.L.

Tabelul 4

Produsul	Capacităţi, la 31.01.1984	Capacităţi în construcţie	Capacităţi totale, 1985
Produse anorganice			
Amoniac	1 125 000	282 000	1 407 000
Clor	216 000	—	216 000
Acid azotic 100%	1 243 000	210 000	1 453 000
Acid fosforic (100%)	558 800	160 000	718 500
Acid sulfuric	2 597 500	475 000	3 072 000
Sodă caustică	50 000	—	50 000
Sodă electrolitică	255 000	—	255 000
Hidroxid de potasiu	6 500	—	6 500
Sulfat de aluminiu	80 000	13 000	93 000
Azotat de amoniu tehnic	73 000	—	73 000
Sodă	264 000	—	264 000
Tripolifosfat de sodiu	137 000	—	137 000
Sulfat de sodiu anhidru	45 000	—	45 000
Sulfat de sodiu cristalizat	20 000	—	20 000
Perborat de sodiu	50 000	—	50 000
Silicat de sodiu	21 000	18 000	39 000
Carbid	50 000	—	50 000
Sulfat de cupru	26 000	2 000	28 000
Produse organice:			
Etilenă	332 000	—	332 000
Propilenă	115 000	—	115 000
Fracţiune C_4	53 000	—	53 000
Butadienă	20 000	—	20 000
Benzen	188 000	—	188 000
Toluen	161 000	—	161 000
Ortoxilen	71 000	—	71 000
Meta- şi paraxilen	57 000	—	57 000
Etilbenzen	13 000	—	13 000
Metanol	165 000	198 000	363 000
Stiren	8 000	170 000	25 000
Cumen	10 000	10 000	20 000
Fenol	6 000	9 000	15 000
Acetonă	3 500	3 900	7 400
Dicloretilenă	160 000	150 000	310 000
Clorură de vinil	300 000	—	300 000
Formaldehidă	198 000	—	198 000
Acid acetic	—	100 000	100 000
Izocianaţi	18 500	20 000	38 500
Anhidridă ftalică	50 000	—	50 000
Anhidridă maleică	13 000	—	13 000
Alchili benzeni	—	50 000	50 000
Dioctilftalat	55 000	—	55 000
Metilterţbutileter	—	38 000	38 000
Fosgen	23 000	25 000	48 000
Policlorură de vinil	271 000	50 000	321 000
Policlorură de joasă densitate	198 000	—	198 000
Policlorură de înaltă densitate	50 000	—	50 000
Polipropilenă	30 000	—	30 000
Fibre poliesterice	74 000	23 000	97 000
Fibre poliamidice	28 000	—	28 600
Fibre PNA	26 000	—	26 000
Fibre polipropilenice	6 500	3 500	10 000
Cauciuc butadienstirenic	40 000	—	40 000

Obţinerea biogazului

Un institut de cercetări din Israel a pus la punct un procedeu de utilizare a reziduurilor din agricultură, cum sînt îngrăşămintele, reziduurile de vegetale şi cereale, pentru obţinerea biogazului. Procedeul, denumit NEFAH, utilizează aceste reziduuri pentru a alimenta un vas de fermentare anaerobă. După producerea biogazului, nămolul rămas poate fi utilizat pentru alimentarea peştilor. Alternativ, nămolul poate fi separat; fracţiunea solidă poate fi utilizată pentru a înlocui muşchiul de turbă, ca substrat de creştere a plantelor, iar fracţiunea lichidă poate fi utilizată ca un îngrăşământ, deoarece conţine cantităţi mari de N, P şi K.

Phosphorus and Potassium nr. 138, iul — aug. 1985, p. 41.

L.B.

Îngrăşăminte fosfatice cu microîngrăşăminte

Un grup de cercetători din U.R.S.S. au pus la punct un procedeu de obţinere a unui îngrăşămînt fosfatic care conţine microîngrăşăminte. Dintre acestea molibdenul este obţinut din reziduurile de la fabricarea globurilor de iluminat, iar zincul şi cuprul se obţin din industria metalurgică neferoasă. Producţia de cereale obţinute pe un teren tratat cu acest îngrăşămînt a crescut cu 10—15%.

Phosphorus and Potasium nr. 138, iul — aug. 1985, p. 41.

L.B.

Gazeificarea cărbunelui

Societatea Krupp Koppers GmbH din R. F. Germania a pus la punct un procedeu, denumit PRENFLO, care permite să se producă un gaz care conţine în special oxid de carbon şi hidrogen şi nu conţine hidrocarburi superioare, gudron sau fenol. Acest procedeu este capabil să utilizeze, ca materie primă orice tip de cărbune, indiferent de dimensiune, de proprietăţile de aglomerare şi de conţinutul în sulf. De asemenea, emisiunile de bioxid de sulf şi oxizi de azot sînt reduse. Conform procedeului, praful de cărbune uscat este alimentat în reactor printr-un ciclon şi buncăre de alimentare. Gazeificarea se efectuează la temperatura de 1350—1600°C la şi presiuni mai mari de 30 bari, utilizîndu-se oxigen şi, eventual, abur. Gazele calde de la reactor sînt iniţial răcite într-un boiler cu căldură reziduală, unde se obţine abur supraîncălzit, iar apoi sînt răcite şi curăţite într-un ciclon şi un sistem de scrubere. Cenuşele zburătoare sînt separate în ciclon, iar zgura din reactor este îndepărtată din sistemul presurizat prin nişte colectoare şi buncăre. Produsul final obţinut prin acest procedeu este un gaz brut, care conţine peste 95% vol. oxid de carbon şi hidrogen, cu un conţinut de solide de numai 1 mg/m³. Procedeul PRENFLO prezintă toate avantajele procedeului de gazeificare Koppers — Totzek, şi în plus are următoarele avantaje: gazul produs nu necesită să fie comprimat pentru prelucrări ulterioare; chiar atunci cînd se utilizează cărbune cu reactivitate scăzută, conversia este foarte mare; se pot construi gazeificatoare cu productivitate mare.

Nitrogen nr. 156, iul. — aug. 1985 p. 35

L.B.

Noi cercetări pentru producerea amoniacului

Deşi procedeul Haber-Bosch pentru sinteza amoniacului este procedeul de bază utilizat în industria de îngrăşăminte cu azot, se fac cercetări pentru a se găsi procedee de obţinere a amoniacului cît mai convenabile.

Utilizarea bacteriei de fixare a azotului şi reactorul cu arc de azot Batelle — Kettering sînt doar două exemple în acest domeniu. În S.U.A., Southwest

Research Institute din San Antonio, Tex., a studiat utilizarea energiei solare pentru a obţine amoniac din aerul umed trecut peste un catalizator. Catalizatorul este un amestec de titan, fier şi alte metale pe un suport de silice în formă de spumă. Reacţia are loc într-un vas de sticlă, la punctul focal al colectorului solar.

În Japonia, Institute of Physical and Chemical Research şi Universitatea Saitama au pus la punct un procedeu în care are loc o reacţie în stare de plasmă. Institutul a făcut experienţe anterioare utilizînd temperaturi şi presiuni scăzute pentru producerea amoniacului, şi microunde, pentru a excita atomii de azot şi de hidrogen la punctul unde are loc reacţia. De asemenea, a pus la punct un procedeu care implică furnizarea energiei, cu ajutorul unei descărcări electrice, unui amestec de hidrogen şi azot de 3:1 pentru a se obţine o stare de plasmă, în care sînt dispersaţi ioni încărcaţi pozitiv şi negativ. Cînd această stare este atinsă, are loc reacţia de obţinere a amoniacului. Randamentul de amoniac a fost mai mult decît dublu atunci cînd s-a utilizat şi un catalizator. S-a experimentat un catalizator de cupru sau zinc pe un suport de magnezie. S-au făcut cercetări la temperatură ambiantă şi presiune scăzută (10 mm Hg) şi institutul studiază în prezent metoda de generare a plasmei la presiuni înalte, situaţie similară procedeeler folosite la scară industrială.

Nitrogen nr. 156, iul. — aug. 1985, p. 35

L.B.

Utilizarea sulfului

Institutul de Fizica Presiunilor Înalte din U.R.S.S. a făcut cercetări privind unele proprietăţi ale sulfului, care se prevede că vor avea avantaje în domeniul energiei electrice. Sulful în anumite condiţii de temperatură şi presiune devine superconductor. Condiţiile necesare sînt: o temperatură de −243°C şi o presiune de 500 000 atm.

Sulphur nr. 179, iul. — aug. 1985, p. 33

L.B.

Cauciuc Alcryn

O nouă serie de cauciucuri prelucrabile în topitură, denumite Alcryn, au fost puse la punct de Societatea Du Pont. Aceste cauciucuri sînt poliolefine halogenate furnizate în formă de pelete, astfel încît pot fi prelucrate imediat. Utilizările principale vor fi în industria de cauciuc, unde este necesară o rezistenţă mai mare la căldură şi la ulei, de exemplu, pentru furtunuri armate, sigilii, garnituri de etanşare şi tuburi flexibile. Cauciucurile Alcryn pot fi prelucrate fie în instalaţiile de prelucrare a cauciucului, care necesită modificări uşoare, fie în instalaţiile convenţionale de prelucrare a termoplasticelor. Cauciucul Alcryn nu necesită compoundare sau vulcanizare, reducîndu-se astfel timpul şi cheltuielile de producţie. Un alt avantaj al acestui cauciuc este că rebuturile şi deşeurile pot fi uşor reciclate.

Sulphur nr. 179, iul. — aug. 1985, p. 33

L.B.

cooperare-dezvoltare

Societatea Superfos va construi o nouă instalaţie la complexul de îngrăşăminte de la Fredericia — Danemarca, care va produce sulfat de potasiu din ghips rezidual. Se va utiliza un procedeu cu schimb de ioni, iar ca materii prime se vor folosi ghips şi clorură de potasiu. Ghipsul este tratat cu apă pentru a se obţine un nămol, iar clorura de potasiu este dizolvată pentru a se obţine o soluţie. Acestea sînt trecute printr-o coloană cu schimb de ioni, pentru a se obţine sulfat de potasiu şi clorură de calciu. Capacitatea instalaţiei va fi de 130 000 t/an, iar sulfatul de potasiu obţinut va fi utilizat atît pe piaţa internă, cît şi pentru export.

Phosporus and Potassium, nr. 238, iul. — aug. 1985, p. 18

L.B.

O nouă instalaţie pentru producerea sulfatului de potasiu din saramuri se va construi în Tunisia, la Zarzis. Studiile tehnice şi economice au fost făcute de societatea franceză Spie Batignolles and Mines de Potasse d'Alsace, care a pus la punct un procedeu pentru îndepărtarea sulfatului de magneziu din saramuri.

Noua instalaţie va fi integrată în complexul existent la Zarzis şi va avea o capacitate de 120 000 t/an sulfat de potasiu. Construirea instalaţiei va începe la sfîrşitul acestui an şi va intra în producţie în anul 1987.

Phosphorus and Potassium, nr. 138, iul. — aug. 1985, p. 19

L.B.

Societatea Cominco Ltd. în colaborare cu societatea Alberta Energy Co. Ltd, vor construi o instalaţie pentru producerea amoniacului anhidru, cu o capacitate de 287 000 t/an N, în regiunea Joffre din Alberta. Proiectul va include şi construirea instalaţiilor de depozitare a amoniacului anhidru. Prin construirea acestei instalaţii, capacitatea de producere a ureei a Societăţii Cominco de la Carseland, Alberta, se va extinde la aproximativ 46 000 t/an N.

Noua instalaţie va costa 116 mil. dolari, construcţia ei va începe la sfîrşitul acestui an şi va intra în producţie în anul 1987.

Nitrogen, nr. 156, iul. — aug. 1985, p. 16

L.B.

În Canada, la complexul Medicine Hat de fabricare a metanolului, Societatea Alberta Gas Chemical Ltd. va construi o instalaţie pentru producerea amoniacului, cu o capacitate de 290 000 t/an N. Deoarece instalaţia nu va necesita reformarea gazului natural pentru a se obţine hidrogen, cheltuielile de construcţie estimate la 100 mil. dolari canadieni vor fi mult mai mici decît în cazul unei instalaţii tipice. Construcţia instalaţiei va începe în acest an şi va fi terminată în anul 1990.

Nitrogen, nr. 156, iul. — aug. 1985, p. 17

L.B.

Societatea Kilwa Ammonia Manufacturing Company din Tanzania va construi un complex de amoniac/uree care va intra în funcţiune în anul 1989. Se va utiliza ca materie primă gazul natural de la Songo-Songo şi se vor produce 1 560 t/zi amoniac şi 1 750 t/zi uree.

Nitrogen, nr. 156, iul. — aug. 1985, p. 17

L.B.

Complexul de îngrăşăminte de la Shiraz-Iran, care a intrat în producţie anul acesta, cuprinde o instalaţie de producere a acidului azotic, cu o capacitate de 198 000 t/an, o instalaţie de producere a azotatului de amoniu, cu o capacitate de 74 000 t/an N şi o instalaţie pentru producerea ureei, cu capacitate de 228 000 t/an N, construite de societatea Heurtey din Franţa, şi o instalaţie pentru producerea amoniacului, cu o capacitate de 326 000 t/an N, construită de societatea Humphreys and Glasgow din Anglia.

Nitrogen nr. 156, iul. — aug. 1985, p. 17

L.B.

Societatea Philippines Phosphate Fertilizer Corp. (Philfos) a hotărît să utilizeze rocă fosfatică indigenă pentru instalaţia de acid fosforic din insula Leyte din Filipine. Această rocă are dezavantajul de a conţine o serie de impurităţi, cum sînt: dolomita, fierul şi magneziul. Societatea International Fertilizer Development Center (IFDC) a pus la punct, însă, un procedeu care permite îndepărtarea acestor impurităţi. Astfel, impurităţile sub formă de granule fine (fierul şi magneziul) pot fi îndepărtate prin spălare şi agitare, iar dolomita poate fi separată prin sortare manuală deoarece are un aspect diferit de cel al fosfaţilor. Datorită acestui procedeu de îndepărtare a impurităţilor, Societatea Philfos a decis să construiască o instalaţie la scară mare pentru producerea acidului fosforic care să utilizeze roca fosfatică de la Bantique.

Phosphorus and Potassium, nr. 138, iul. — aug. 1985, p. 18

documentare

CHIMIE FIZICĂ

Echilibrul de faze pentru amestecuri cu H_2, N_2, şi CH_4. Prezicerea echilibrului lichid-vapori pentru amestecuri cu H_2, N_2 sau CH_4 se poate face cu ajutorul ecuaţiilor de stare cubice. Acestea au fost utilizate iniţial pentru echilibrul de faze al amestecurilor de hidrocarburi; domeniul de aplicare a fost apoi extins la sisteme hidrocarburi-compuşi anorganici, prin utilizarea unui parametru de interacţiune binară. Acest parametru, corelat numai ca o funcţie de temperatură redusă, independent de solvent, este folosit pentru prezicerea echilibrului de faze în cazul unui mare număr de sisteme binare. Aplicarea unei corelaţii generalizate la sisteme multicomponent este verificată pentru unele sisteme ternare care conţin H_2, N_2 sau CH_4.

MOYSAN, J.M., PARADOWSKI, H. şi VIDAL, J., Hydroc. Process., **64**, nr. 7, iul. 1985, p. 73—76.

T.S.

Echilibre de fază lichid/vapori în sistemul acid stearic-alfa-tocoferol. S-au studiat echilibre de fază lichid/vapori pentru un amestec binar de acid stearic — alfa-tocoferol. Echilibrele au fost exprimate prin diagrame x—y, în procedeul izoterm al lui Williams, utilizînd un evaporator rotativ în strat subţire, într-o singură treaptă. Valorile determinate prezintă importanţă pentru separarea tocoferolului din condensatul de deodorare.

ZAJIC, J., SCHWARZ, W. şi JELENOVÁ, B., Fette-Seifen-Anstrichmittel, **87**, nr. 7, iul. 1985, p. 273—276.

A.W.

Parametrii UNIFAC pentru calcularea în prealabil a entalpiei libere de exces şi a entalpiei de amestecare în sisteme formate din l-alcooli cu n-alcani şi compuşi n-alchilaromatici. O precalculare simultană a datelor de entalpie la echilibru lichid-vapori (VLE) şi a datelor de entalpie de amestecare (H^E) poate fi realizată cu ajutorul dependenţei de temperatură a parametrilor de interacţiune UNIFAC, respectiv a numărului de coordinaţie. Pentru aceste două posibilităţi se încearcă să se determine, pe bază de date VLE şi H^E, noi parametri UNIFAC pentru sisteme cu l-alcooli, *n*-aleni şi compuşi *n*-alchilaromatici. Noii parametri au fost testaţi pentru precalcularea datelor de entalpie la echilibre lichid—vapori şi la amestecuri, în sisteme binare şi ternare l-alcool — *n*-alcan — compus *n*-alchilaromatic care nu au fost folosite pentru obţinerea parametrilor. S-a constatat că parametrii de interacţiune dependenţi de temperatură au prioritate faţă de parametrii cu număr de coordinaţie dependent de temperatură deoarece pot fi determinaţi şi pentru sisteme complexe l-alcool — compus 8-alchilaromatic (şase perechi de interacţiuni) şi dau rezultate semnificative mai bune la precalcularea echilibrului lichid-vapori în sistemele ternare.

SCHMELZER, J., Chem. Tech. (Leipzig), **37**, nr. 8, aug. 1985, p. 337—340.

E.B.

Protonarea purinelor în dimetilsulfoxid şi apă. S-au determinat prin potenţiometrie în Me_2SO constantele de ionizare a acizilor conjugaţi BH^+ formaţi de purină, adenină, 9-metiladenină, adenisină, guanină, hipoxantină şi ale compuşilor apropiaţi, imidazol, N-metilimidazol, benzimidazol şi 4-amino-2,6-dimetilpirimidină. Căldurile soluţiei şi căldurile de protonare ale majorităţii acestor baze au fost obţinute prin calorimetrie. Au fost efectuate determinări suplimentare în apă, în scopul de a putea compara datele termodinamice pentru Me_2SO şi apă. Discuţiile cu privire la efectul solventului sînt, în mare parte, bazate pe considerarea entalpiilor de transfer ale lui B şi BH^+ şi pun accentul pe diferenţele între proprietăţile de donor-acceptor ale legăturilor de hidrogen cu solvenţii şi cu grupările funcţionale ale solvenţilor B şi BH^+.

BENOIT, R. L., BOULET, D., SEGUIN, L. şi FRECHETTE, M., Can. J. Chem., **63**, nr. 6, iun. 1985, p. 1228—1232.

T.S.

Chimia în soluţie a compuşilor organostanici. 3. Un studiu termodinamic al interacţiunii Me_2SnCl_2 cu baze Lewis, cu ajutorul spectroscopiei de rezonanţă magnetică nucleară. Autorii au studiat caracterul acid al Me_2SnCl_2 pe baza formării complexului cu baze Lewis tipice: N,N-dimetilformamida (DMF), dimetilsulfoxid (DMSO), triamida acidului hexametilfosforic (HMPA) şi N-oxidul de γ-picolină (PINO). Constanta de cuplare $^2J(^{119}Sn, H)$ a fost măsurată într-un solvent inert, $CHCl_2CHCl_2$, în funcţie de concentraţie şi de temperatură. S-a constatat că în soluţie se formează concomitent doi complecşi între acid şi bază, anume 1:1 şi 1:2. Constantele de asociere şi constantele de cuplare, determinate la diferite temperaturi, au permis stabilirea enalpiilor, H°, şi entropiilor, S°, pentru interacţiunea moleculară. Rezultatele sînt discutate în legătură cu interpretarea empirică a entalpiilor şi cu teoria moleculară a entropiilor legii a treia a termodinamicii.

FUJIWARA, H., SAKAI, F., MIKAWA, Y. şi SASAKI, Y., Bul. Chem. Soc. Jpn., **58**, nr. 6, iun. 1985, p. 1741—1744.

E.B.

Chimia stărilor solide ale silicaţilor de bariu. Sînt descrise dezvoltări recente în chimia silicaţilor de bariu. Se pune în evidenţă că diagrama de faze a sistemului $BaO-SiO_2$ arată formarea a cel puţin şapte faze: B_3S, B_2S, BS, B_2S_3, B_5S_8, B_3S_5, şi BS_2, în care B = BaO şi S = SiO_2. Sînt stabilite condiţiile de formare a celor şapte faze. Structura cristalină a fost studiată prin difracţie de raze X şi spectroscopie în IR. Mecanismul de hidratare a B_2S a fost investigat utilizînd un microscop electronic cu baleiaj. Este discutată folosirea silicaţilor de bariu ca materiale de bază pentru prepararea unor noi materiale sticloase cristaline care nu sînt transparente pentru raze X.

SHARMA, I. B., J. Scient. Ind. Res., **44**, nr. 2, febr. 1985, p. 61—65.

T.S.

Modificările structurale şi compoziţionale ale bronzului de molibden-hidrogen ortorombic, albastru, $H_{0,30}MoO_3$, prin încălzire în vid, şi activitatea lui catalitică pentru izomerizarea 1-butenei. Bronzurile de molibden, formulate ca H_xMoO_3, se obţin prin reducerea MoO_3 cu hidrogen atomic. Funcţie de valorile lui x, există patru faze distincte în domeniul $0 < x \leqslant 2{,}0$: ortorombic albastru, monoclinic albastru, monoclinic şi monoclinic verde. Autorii au studiat comportarea hidrogenului în bronzul ortorombic albastru, $H_{0,30}MoO_3$, prin spectrofotometrie în IR şi prin metoda TPD (difractometrie de putere cu raze X). Ei au constatat că bronzul se descompune cu formare de $MoO_{2,86}$ un compus nestoichiometric cu structură rombică de MoO_3, în trei etape, atunci cînd bronzul este încălzit în vid de 10^{-4} torr şi într-o atmosferă de heliu. Probele încălzite sub vid nu prezintă modificări sub 300°C, dar aria suprafeţei creşte uşor pînă la o valoare constantă la 360°C. Aceasta se atribuie formării în structurile rombice, izomorfe şi nestoichiometrice, a unor goluri produse în urma reacţiei dintre oxigenul de reţea şi hidrogen. A fost studiată izomerizarea 1-butenei la 65°C cu bronzuri tratate termic la diferite temperaturi în aer şi în vid. S-a constatat formarea predominantă a *cis*-2-butenei. Probele cu conţinuturi variate de hidrogen au fost obţinute prin încălzirea bronzului în aer, la 65°C şi durate diferite. S-a constatat că există o relaţie liniară între activitatea catalitică şi x. Cînd probele au fost tratate termic în vid la diverse temperaturi, activitatea lor catalitică descreşte liniar pînă la 220°C, creşte uniform pînă la o valoare maximă la 350°C, şi apoi descreşte net, pînă aproape de zero, de la 450 la 600°C. Se consideră că activitatea catalitică crescîndă în domeniul de temperaturi 220—350°C trebuie atribuită golurilor produse în probe.

SOTANI, N., YOSHIDA, N., YOSHIOKA, Y. şi KISHIMOTO, S., Bull. Chem. Soc. Jpn., **58**, nr. 6, iun. 1985, p. 1626—1630.

E.B.

Relaţii între proprietăţi moleculare şi retenţie cromatografică. Se dă o trecere în revistă asupra multitudinii „relaţiilor de structură—retenţie" cercetate pînă acum şi care reprezintă de regulă o cuplare semiempirică a mărimilor termodinamice ale procesului de distribuţie cromatografică cu proprietăţile moleculare; consideraţiile făcute sînt limitate la sisteme neionogene. În afară de procedeele de incrementare bazate exclusiv pe valori cromatografice, se descrie o serie de relaţii cu un parametru şi mai mulţi parametri între datele de retenţie şi constantele fizice şi fizico-chimice, care sînt de mare importanţă ca auxiliari de identificare, deşi cu o capacitate de generalizare restrînsă. Se prezintă relaţii între efectele de solvent în cromatografia de gaze şi în spectroscopia în IR. Acestea permit caracterizarea experimentală a forţelor de asociaţie, care exercită o influenţă considerabilă asupra selectivităţii cromatografice. Astfel devine posibilă utilizarea deplasărilor de frecvenţă spectroscopică în IR, prin intermediul unor relaţii semiempirice, la alegerea unor sisteme de separare şi la prevederea comportării la retenţie a unor molecule polare. Se arată, în sfîrşit, că datele de retenţie pot fi evaluate numeric pe baza unor modele de statistică moleculară. Deşi efortul de calcul este mare, în raport cu precizia atinsă, totuşi asemenea studii constituie contribuţii valoroase la perfecţionarea metodologică a cromatografiei.

ECKNIG, W., Z. Chem., **25**, nr. 7, iul. 1985 p. 240—248.

A.W.

Sorbţia binară şi ternară a unor molecule organice mici în membrane din acetat de celuloză. Echilibrul la sorbţia binară între acetat de celuloză (AC) şi metanol, etanol şi *n*-heptan a fost măsurat utilizînd oscilatori cu cristal de cuarţ la 298 K. Sorbţia într-un sistem ternar AC-etanol-*n*-heptan a fost analizată prin echilibrarea polimerului în diferite amestecuri binare. Rezultatele experimentale au fost comparate cu calculele bazate pe teoria Flory-Huggins. Existenţa moleculelor localizate a fost verificată prin spectroscopie în IR. Deviaţiile au fost corectate prin introducerea unui parametru de interacţiune ternară care se referă la descreşterea interacţiunilor mutuale ale penetranţilor din vecinătatea lanţurilor polimerice.

LAATIKAINEN, M., Finn. Chem. Lett, **44**, nr. 3—4, mart.-apr. 1985, p. 154.

T.S.

Sorbţie de lichide pe montmorilonîţi de *n*-alchilamoniu, 1. Adsorbţie de amestecuri şi umectare prin imersie pe complecşi organici. Autorii au studiat structura şi proprietăţile sorbtive ale unor complecşi organici montmorilonitici cu suprafaţa modificată prin reacţie de schimb ionic cu cationi de *n*-alchilamoniu (cu $n_c = 10-18$), în amestecuri binare conţinînd componenţe polare-apolare. Au fost determinate izoterme de exces de adsorbţie, iar pe baza rezultatelor analizei acestora au constatat că, în acel domeniu al compoziţiei amestecului în care compoziţia fazei de suprafaţă limită este practic constantă, componentele polare (alcooli cu numere diferite de atomi de carbon) ocupă în spaţiul interlamelar practic acelaşi volum de adsorbţie. În schimb, cantitatea de componente apolare (benzen, ciclohexan) creşte în spaţiul interlamelar proporţional cu creşterea numărului de atomi din catena alchilică. În mod corespunzător, se poate arăta că, alături de creşterea volumului fazei de suprafaţă limită, selectivitatea adsorbţiei este determinată de lungimea catenelor alchilice. Entalpiile de umectare prin imersie în metanol scad aproape exponenţial cu creşterea lungimii catenei alchilice. Dar, odată cu creşterea organofilicităţii, scad şi entalpiile de umectare măsurate în benzen, procesul brut de umectare fiind chiar endoterm în cazul cînd $n_c = 18, 20$. Aceasta indică faptul că, în cazul unei expansiuni interlamelare avansate, umectarea este un proces controlat de entropie.

DÉKÁNY, I., ZSEDNAI, Á., SZÁNTO, F., LAGALY, G. şi WEISS, A., Magy. Kém. Folyóirat, **91**, nr. 7, iul. 1985, p. 289—296.

A.W.

Înlăturarea ionilor de plumb din ape reziduale cu un zeolit natural. Pentru înlăturarea ionilor de plumb din ape reziduale din industria minieră şi cea neferoasă se aplică metode de sorbţie cu folosirea unor materiale sorbante, dintre care şi zeoliţi naturali, ca schimbători de ioni. În lucrarea prezentă este cercetată teoretic şi experimental dinamica în coloană şi comportarea la echilibru în cazul schimbului ionilor de plumb din soluţii apoase ce conţin plumb şi azotat de sodiu cu zeolitul natural clinoptilolit. Curba experimentală de echilibru poate fi descrisă, cu un coeficient constant de selectivitate, prin relaţia uzual aplicată. Curbele de străpungere stabilite pe bază de date experimentale au fost evaluate prin metoda momentelor, după relaţii derivate în cazul valabilităţii izotermelor Langmuir. Adecvarea la model a fost cercetată cu ajutorul soluţiei de aproximare a lui Radeke şi colab., în care comportarea neliniară a curbei de echilibru este luată în seamă pur formal prin relaţii de conexiune între momentele centrale de ordinul doi pentru izoterme Langmuir şi cele Henry. Au fost stabiliţi coeficienţii de difuziune în micro- şi macroporii zeolitului; valorile obţinute concordă cu datele din literatură.

ASSENOV, A., VASSILEV, CH. şi KOSTOVA, M., Chem. Tech. (Leipzig) **37**, nr. 8, aug. 1985, p. 334—336.

E.B.

Fotociclizarea α(o-tolil)acetofenonei. Studiile asupra fotociclizării α-o-tolilacetofenonei dizolvate într-un polimer reticulat pe bază de etilenă şi acetat de vinil au permis să se demonstreze că se pot obţine randamente cuantice care se apropie de unitate, chiar în matricea solidă a polimerului. Prin aceste experienţe preliminare, în care s-au utilizat radiaţiile solare, s-a putut demonstra că vitezele de transformare fotochimică sînt apropiate de cele calculate din distribuţia energiilor fotonilor din spectrul solar.

GUILLET, J. E., MACINNIS, W. K şi REDPATH, A. E., Can. J. Chem., **63**, nr. 6, iun. 1985, p. 1333—1336.

T.S.

Generarea fotochimică, catalitică, a hidrogenului şi reducerea dioxidului de carbon. Cercetările asupra sistemelor fotochimice artificiale au fost concentrate pe descompunerea apei şi reducerea dioxidului de carbon, două dintre reacţiile fundamentale care apar în natură. Lucrarea prezintă un studiu asupra reducerii fotochimice a dioxidului de carbon şi generarea hidrogenului utilizînd catalizatori bazaţi pe două tipuri de compuşi ai metalelor tranziţionale: metalcarbonili şi complecşi metalici macrociclici. S-a dezvoltat un sistem catalitic omogen pentru generarea fotochimică a hidrogenului care implică $Ru(bipy)_3^{2+}$ ca fotosensibilizator, $Rb_6(CO)_{16}$ drept catalizator precursor şi trietanolamină ca donor de electroni. Iradierea cu radiaţii în vizibil s-a efectuat în soluţie de dimetilformamidă. Sistemul s-a dovedit foarte activ în special în mediu organic.

HUKKANEN, H. şi PAKKANEN, T. T., Finn. Chem. Lett., **44**, nr. 3—4, mart.-apr. 1985, p. 150.

T.S.

Produsele reducerii fotoelectrochimice ale dioxidului de carbon pe fotocatozi p-GaP acoperiţi cu un metal în electroliţi apoşi. Reducerea fotoelectrochimică a CO_2 în electroliţi apoşi este o reacţie competitivă cu reducerea apei, respectiv reacţia de dezvoltare de hidrogen. Eficienţa de curent (faradaic), η, pentru reducerea CO_2 poate fi mărită dacă suprafaţa fotocatodului este acoperită cu un strat subţire de un metal, ca Zn sau Pb, care are supravoltaj mai mare pentru reacţia de dezvoltare de hidrogen. În articol, experimentările fotoelectrolitice discutate au fost efectuate într-o celulă etanşă la gaz, cu un sistem ciclic de flux de gaz. Au fost determinate produsele în fază de gaz şi produsele din electrolit. Pentru a mări η pentru reducerea de CO_2, pe suprafeţele fotocatozilor *p*-GaP au fost depuse straturi de metale (Au, Zn şi Pb) şi au fost studiate influenţa acestora asupra produselor de reducere şi asupra proprietăţilor caracteristice ale fotocatozilor. Astfel, produsele de reducere a

Tabelul 1

EXPRESIILE DEPLASĂRILOR RADIALE ŞI ALE ROTIRILOR ÎN PLANUL NODAL CARE SEPARĂ CAPACUL DE VIROLA CILINDRICĂ NERIGIDIZATĂ LA CAPETE (FIG. 3)

Sarcina	Capac		Virola cilindrică		Observaţii
	deplasare radială	rotire	deplasare radială	rotire	
$p_ş$	—	—	$-\frac{p_ş}{4k\,\mathrm{cm}_2^4 R_2}$	—	$k_2=\frac{\sqrt[4]{12(1-\mu^2)}}{\sqrt{D_{m2}h_2}}$;
$\bar{P}_1$	—	—	$\frac{\mu\bar{P}_1}{2k_2^4 R_2 D_{m2}}$	—	$R_2=\frac{Eh_2^3}{12(1-\mu^2)}$;
$\bar{M}_1$	$-0{,}5h_1k_{M1}\bar{M}_1$	$-k_{M1}\bar{M}_1$	$-\frac{1}{2k_2^2 R_2}\bar{M}_1$	$\frac{1}{k_2 R_2}\bar{M}_1$	$k_{M1}=\frac{D_{m2}^2}{2R_1(\beta_1^2-1)D_1}\left[\frac{\beta_1}{1+\mu}+\frac{1}{\beta_1(1-\mu)}\right]$;
F_c	$-\frac{1-\mu}{32E}\rho_m\omega^2 D_{m2}^3\left[1+\frac{3+\mu}{1-\mu}\left(\frac{D_1}{D_{m2}}\right)^2\right]$	—	$-\frac{\rho_m\omega^2 D_{m2}^3}{8E}$	—	$R_1=\frac{Eh_1^3}{12(1-\mu^2)}$;
P_{01}	$-\left\{\frac{D_{m2}^3}{2E(D_{m2}^2-D_1^2)h_1}\left[(1-\mu)+(1+\mu)\left(\frac{D_1}{D_{m2}}\right)^2\right]+0{,}25\,h_1^2k_{M1}\right\}P_{01}$	$-0{,}5h_1k_{M1}P_{01}$	$\frac{1}{2k_2^3 R_2}P_{01}$	$-\frac{1}{2k_2^2 R_2}P_{01}$	$\beta_1=\frac{D_{m2}}{D_1}$
M_{01}	$-0{,}5h_1k_{M1}M_{01}$	$-k_{M1}M_{01}$	$-\frac{1}{2k_2^2 R_2}M_{01}$	$\frac{1}{k_2 R_2}M_{01}$	

În egalitatea (24) s-au notat:

$$\{\mathfrak{R}\}=\{P_{01},\ M_{01},\ P_{02},\ M_{02}\}^T;$$

$$[\mathfrak{a}]=\begin{bmatrix} a_{11} & a_{12} & a_{13} & a_{14}\\ a_{21} & a_{22} & a_{23} & a_{24}\\ a_{31} & a_{32} & a_{33} & a_{34}\\ a_{41} & a_{42} & a_{43} & a_{44}\end{bmatrix}; \qquad (25)$$

$$\{\mathfrak{F}\}=\{a_{15},\ a_{25},\ a_{35},\ a_{45}\}.$$

Considerînd că înălţimea părţii cilindrice a tamburului este mai mare decît lungimea semiundei, adică $H>1{,}773\sqrt{D_{m2}h_2}$, rezultă expresiile factorilor de influenţă a_{ij}, sub forma prezentată în tabelul 3. La scrierea expresiilor factorilor de influenţă menţionaţi anterior, s-au luat în consideraţie şi relaţiile pentru calculul deplasărilor radiale şi ale rotirilor pentru fundul tamburului, indicate în tabelul 2.

Stări de tensiuni

Tensiunile dezvoltate în *capacul tamburului* sub acţiunea sarcinilor exterioare şi a celor de legătură au expresiile prezentate în tabelul 4. Aceste tensiuni se calculează atît pentru fibrele inferioare, cît şi pentru fibrele superioare, respectiv pe lăţimea capacului ($d_1\in[D_1;\ D_{m2}]$), urmînd a se stabili valoarea maximă a acestora.

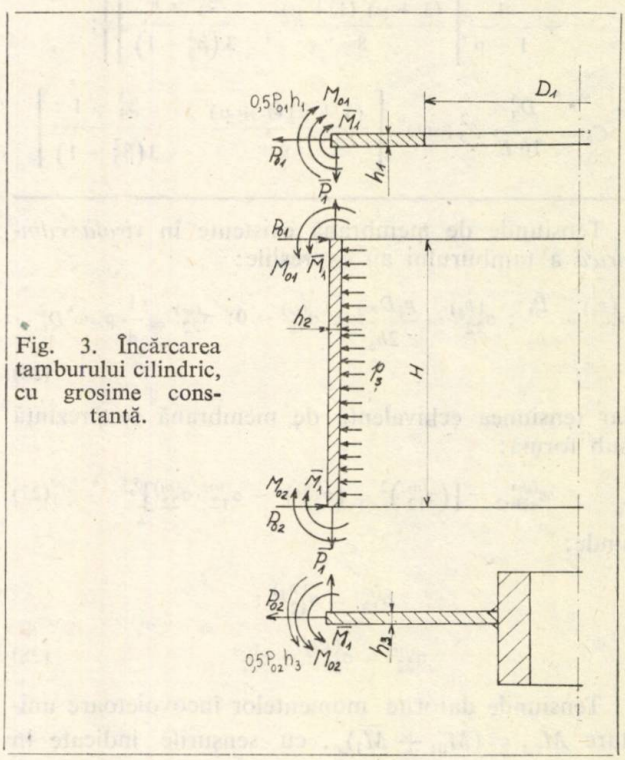


Fig. 3. Încărcarea tamburului cilindric, cu grosime constantă.

Tabelul 2

EXPRESIILE DEPLASĂRILOR RADIALE ŞI ALE ROTIRILOR FUNDULUI TAMBURULUI [18]

Sarcina	Deplasare radială	Rotire
$\bar{M}_1$	$-0{,}5\, h_3\, k_{M3}\, \bar{M}_1$	$k_{M3}\, \bar{M}_1$
F_c	$-\left\lvert \frac{1-\mu^2}{64\,E}\,\rho_m\,\omega^2\,D_{m2}^3 + \frac{1}{2}\,C_1\,D_{m2} + \frac{2\,C_2}{D_{m2}} \right\rvert$	—
P_{02}	$-\left[\frac{1}{2\,Eh_3} \cdot \frac{(1-\mu^2)\,\beta_3^2}{(1-\mu)+(1+\mu)\beta_3^2}\,(D_{m2}-D_3) + 0{,}25\,h_3^2\,k_{M3} \right] P_{02}$	$-0{,}5 h_3\, k_{M3} P_{02}$
M_{02}	$-0{,}5\, h_3\, k_{M3}\, M_{02}$	$-k_{M3}\, M_{02}$

$$k_{M3} = \frac{D_{m2}^2}{2\beta_3\, D_3\, R_3} \cdot \frac{\beta_3^2 - 1}{(1-\mu)+(1+\mu)\,\beta_3^2};$$

$$\beta_3 = \frac{D_{m2}}{D_3}; \quad R_3 = \frac{Eh_3^3}{12\,(1-\mu^2)}$$

$$C_1 = \frac{1-\mu}{4\,E}\,\rho_m\,\omega^2\,D_3^2\left\{\frac{3+\mu}{8}\,\beta_3^2 + \frac{1}{1+\mu}\left[\frac{(3+\mu)\,(1+\mu)}{8} - \frac{\beta_3^3-1}{3\left(\beta_3^2-1\right)}\right]\right\};$$

$$C_2 = \frac{D_3^4}{16\,E}\,\beta_3^2\,\rho_m\,\omega^2\left[\frac{(3+\mu)\,(1+\mu)}{8} - \frac{\beta_3^3-1}{3\left(\beta_3^2-1\right)}\right].$$

Tensiunile de membrană existente în *virola cilindrică* a tamburului au expresiile:

$$\sigma_{12}^{(p_\S)} = \frac{\bar{P}_1}{h_2}; \quad \sigma_{22}^{(p_\S)} = \frac{p_\S D_{m2}}{2h_2}; \quad \sigma_{12}^{(\omega)} = 0; \quad \sigma_{22}^{(\omega)} = \frac{1}{4}\,\rho_m\omega^2 D_{m2}^2, \tag{26}$$

iar tensiunea echivalentă de membrană se prezintă sub forma:

$$\sigma_{ech\,2}^{(m)} = \left[\left(\sigma_{12}^{(m)}\right)^2 + \left(\sigma_{22}^{(m)}\right)^2 - \sigma_{12}^{(m)} \cdot \sigma_{22}^{(m)}\right]^{0,5}, \tag{27}$$

unde:

$$\sigma_{12}^{(m)} = \sigma_{12}^{(p_\S)};$$

$$\sigma_{22}^{(m)} = \sigma_{22}^{(p_\S)} + \sigma_{22}^{(\omega)}. \tag{28}$$

Tensiunile datorite momentelor încovoietoare unitare $M_{cx} = (M_{01} + \bar{M}_1)_x$, cu sensurile indicate în figura 3, respectiv cele datorite eforturilor tăietoare P_{01}, se prezintă sub forma:

$$\sigma_{12x}^{(M_{cx})} = \pm\,\frac{6M_{cx}}{h_2^2}; \qquad \sigma_{22x}^{(M_{cx})} = \pm\,\frac{6\mu\,M_{cx}}{h_2^2};$$

$$\sigma_{22x}^{(T_x)} = \frac{T_x}{h_2}, \tag{29}$$

unde:

$$M_{cx} = M_{c1}(\cos k_2x + \sin k_2x)\,e^{-k_2x} - P_{01}\,\frac{1}{k_2}\,e^{-k_2x}\sin k_2x;$$

$$T_x = k_2 D_{m2}[k_2 M_{c1}(\cos k_2x - \sin k_2x)\,e^{-k_2x} - \tag{30}$$

$$-P_{01}\,e^{-k_2x}\cos k_2x].$$

Tensiunile meridionale şi inelare, totale, se cal-

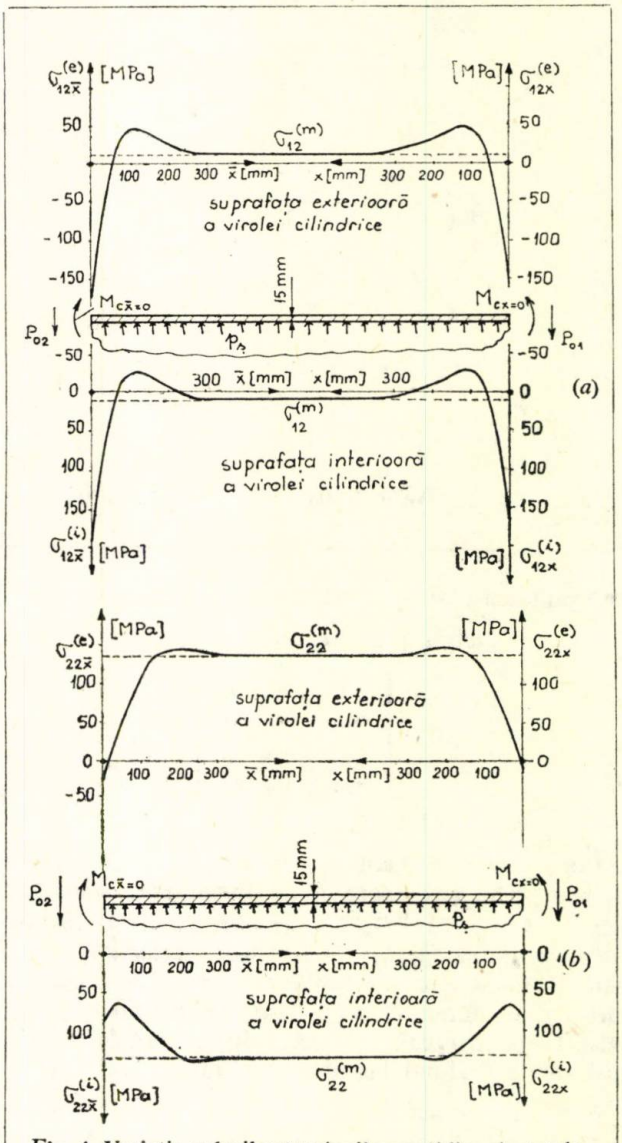


Fig. 4. Variaţia valorilor tensiunilor meridionale totale $\sigma_{12x}\left(\sigma_{12\bar{x}}\right)$ şi a celor inelare totale $\sigma_{22x}\left(\sigma_{22\bar{x}}\right)$ dezvoltate în virola cilindrică, la suprafaţa exterioară (indicele *e* de la tensiuni) şi la suprafaţa interioară (indicele *i* de la tensiuni):
a – tensiuni meridionale totale; *b* – tensiuni inelare totale.

Tabelul 3

EXPRESIILE FACTORILOR DE INFLUENȚĂ DIN MATRICEA [α], RELAȚIA (25)

Factor	Expresie	Factor	Expresie
a_{11}	$a_1 + 0{,}5\, h_1^2 k_{M1}$	a_{31}	0
a_{12}	$-\frac{1}{k_2^2 R_2} + h_1 k_{M1}$	a_{32}	0
		a_{33}	$a_3 + 0{,}5\, h_3^2 k_{M3}$
a_{13}	0	a_{34}	$-\frac{1}{k_2^2 R_2} + h_3 k_{M3}$
a_{14}	0		
a_{15}	$a_2 + \left(\frac{1}{k_2^2 R_2} - h_1 k_{M1}\right)\bar{M}_1$	a_{35}	$a_4 + \left(\frac{1}{k_2^2 R_2} - h_3 k_{M3}\right)\bar{M}_1$
a_{21}	$-\frac{1}{2}\left(\frac{1}{k_2^2 R_2} - h_1 k_{M1}\right)$	a_{41}	0
		a_{42}	0
a_{22}	$\frac{1}{k_2 R_2} + k_{M1}$	a_{43}	$-\frac{1}{2}\left(\frac{1}{k_2^2 R_2} - h_3 k_{M3}\right)$
a_{23}	0	a_{44}	$\frac{1}{k_2 R_2} + k_{M3}$
a_{24}	0		
a_{25}	$-\left(\frac{1}{k_2 R_2} + k_{M1}\right)\bar{M}_1$	a_{45}	$-\left(\frac{1}{k_2 R_2} + k_{\bar{M}_3}\right)\bar{M}_1$

$$a_1 = \frac{1}{k_2^3 R_2} + \frac{D_{m2}^3}{E\left(D_{m2}^3 - D_1^2\right) h_1}\left[(1-\mu) + (1+\mu)\frac{1}{\beta_1^2}\right];$$

$$a_2 = \frac{1}{k_2^4 R_2}\left(\frac{p_s}{2} - \frac{\mu \bar{P}_1}{D_{m2}}\right) + \frac{\rho_m \omega^2 D_{m2}^3}{4E}\left[1 - \frac{1-\mu}{4}\left(1 + \frac{3+\mu}{1-\mu}\cdot\frac{1}{\beta_1^2}\right)\right];$$

$$a_3 = \frac{1}{k_2^3 R_2} + \frac{1}{Eh_3}\cdot\frac{(1-\mu^2)\beta_3^2}{(1-\mu)+(1+\mu)\beta_3^2}(D_{m2} - D_3);$$

$$a_4 = \frac{1}{k_2^4 R_2}\left(\frac{p_s}{2} - \frac{\mu \bar{P}_1}{D_{m2}}\right) - \left|\frac{1-\mu^2}{32\,E}\rho_m \omega^2 D_{m2}^3 + C_1 D_{m2} + \frac{4C_2}{D_{m2}}\right|.$$

culează cu formulele:

$$\sigma_{12x} = \sigma_{12}^{(m)} + \sigma_{12x}^{(M_{cx})};$$

$$\sigma_{22x} = \sigma_{22}^{(m)} + \sigma_{22x}^{(M_{cx})} + \sigma_{22x}^{(T_x)}, \qquad (31)$$

în timp ce tensiunile echivalente au expresia:

$$\sigma_{ech\,x} = \left(\sigma_{12x}^2 + \sigma_{22x}^2 - \sigma_{12x}\sigma_{22x}\right)^{0,5}. \qquad (32)$$

Pentru îmbinarea dintre fundul tamburului și virola cilindrică se păstrează expresiile (26) — (32), numai că în locul mărimilor P_{01}, M_{01} se vor introduce P_{02}, M_{02}, respectiv $M_{\bar{cx}} = (M_{02} + M_1)_{\bar{x}}$. Se constată ușor că, în condițiile acceptate în cele expuse, cotele curente x, $\bar{x}$ (fig. 4 și 5) măsurate de la îmbinarea capacului tamburului cu virola cilindrică, respectiv îmbinarea dintre fundul tamburului și virola cilindrică, sînt mai mici sau cel mult egale cu valoarea semiundei, corespunzătoare geometriei analizate. Tensiunile dezvoltate în *fundul tamburului* au expresiile prezentate în tabelul 5.

Exemplificare

Considerînd tamburul unei centrifuge cu caracteristicile geometrico-funcționale: $D_{m2} = 1315$ mm; $D_1 = 800$ mm; $D_3 = 970$ mm; $h_1 = 20$ mm; $h_2 = 15$ mm; $h_3 = 20$ mm; $\rho_s = 1450$ kg/m³; $\rho_e = 1000$ kg/m³; $\rho_m = 7900$ kg/m³; $\rho_{se} = 1225$ kg/m³; $n = 1200$ rot./min. $E = 2\times10^5$ MPa; $\mu = 0{,}3$; $H = 1130$ mm; $\psi = 0{,}53$; $u = 5\%$; $n_p = 0{,}2$, rezultă stările de tensiuni prezentate în figurile 4 și 5, pentru virola cilindrică a tamburului. În capacul și în fundul tamburului s-au remarcat valori mai reduse ale tensiunilor, motiv pentru care nu au mai fost prezentate aici. Pentru un oțel OL 37 STAS 500-80, cu $\sigma_a = 146{,}7$ MPa, se consideră construcția ca fiind acceptabilă din punct de vedere tehnic. În zona de îmbinare a virolei cilindrice cu fundul tamburului este depășită cu puțin valoarea tensiunii admisibile. Avîndu-se în vedere faptul că în această zonă există o rigidizare suplimentară, datorită configurației geometrice reale a fundului (ca și la îmbinarea dintre capac și virola cilindrică, de altfel), pe de o parte, și datorită faptului că porțiunea cu solicitarea maximă este destul de mică* (fig. 4),

* Sub 3% din lungimea semiundei.

Tabelul 4

EXPRESIILE TENSIUNILOR DEZVOLTATE ÎN CAPACUL TAMBURULUI

Sarcină	Tensiune	Expresie	Observaţii
F_{c1}	$\sigma_{r1}^{(\omega)}$	$\frac{3+\mu}{64}\rho_m\omega^2 D_{m2}^2\left[1+\left(\frac{D_1}{D_{m2}}\right)^2-\left(\frac{d_1}{D_{m2}}\right)^2-\left(\frac{D_1}{d_1}\right)^2\right]$	$d_1 \in [D_1;\ D_{m2}]$
	$\sigma_{t1}^{(\omega)}$	$\frac{3+\mu}{64}\rho_m\omega^2 D_{m2}^2\left[1+\left(\frac{D_1}{D_{m2}}\right)^2-\frac{1+3\mu}{3+\mu}\left(\frac{d_1}{D_{m2}}\right)^2+\left(\frac{D_1}{d_1}\right)^2\right]$	
P_{01}	$\sigma_{r1}^{(P_{01})}$	$\frac{D_{m2}^2}{(D_{m2}^2-D_1^2)h_1}\left[1-\left(\frac{D_1}{d_1}\right)^2\right]P_{01}$	Pentru sensul lui P_{01} din figura 3
	$\sigma_{t1}^{(P_{01})}$	$\frac{D_{m2}^2}{(D_{m2}^2-D_1^2)h_1}\left[1+\left(\frac{D_1}{d_1}\right)^2\right]P_{01}$	
M_1	$\sigma_{r1}^{(M_1)}$	$\pm\frac{6M_1}{h_1^2}\frac{d_1^2-D_1^2}{D_{m2}^2-D_1^2}\left(\frac{D_{m2}}{d_1}\right)^2$	$M_1 = M_{01} + \bar{M} + 0{,}5\,h_1 P_{01}$
	$\sigma_{t1}^{(M_1)}$	$\pm\frac{6M_1}{h_1^2}\frac{d_1^2+D_1^2}{D_{m_2}^2-D_1^2}\left(\frac{D_{m_2}}{d_1}\right)^2$	

$$\sigma_{r1}=\sigma_{r1}^{(\omega)}+\sigma_{r1}^{(P_{01})}+\sigma_{r1}^{(M_1)};\quad \sigma_{t1}=\sigma_{t1}^{(\omega)}+\sigma_{t1}^{(P_{01})}+\sigma_{t1}^{(M_1)};$$

$$\sigma_{ech\,1}=\left(\sigma_{r1}^2+\sigma_{t1}^2-\sigma_1\sigma_{t1}\right)^{0,5}$$

pe de altă parte, construcţia tamburului este viabilă (tensiunea echivalentă maximă nu depăşeşte valoarea limitei convenţionale de curgere a oţelului considerat).

Concluzii

Lucrarea prezintă o metodă unitară de calcul al tensiunilor dezvoltate în funcţionare în elementele constructive ale unui tambur cilindric nerigidizat de centrifugă pentru sedimentare, cu fundul şi capacul de formă plană. În cadrul studiului respectiv se ţine seamă, pe lîngă presiunea şarjei şi forţa centrifugă, şi de efectul sarcinilor de legătură, precum şi al efortului axial ce acţionează în virola cilindrică a tamburului. În această ordine de idei, se menţionează că s-au prezentat şi s-au justificat schemele echivalente de încărcare a capacului şi a fundului tamburului. Metoda de calcul are aplicabilitate generală, de la caz la caz, proiectantul putînd neglija efectul cantitativ al unor termeni (ca cel al momentului $0{,}5\,P_{01}h_1$, respectiv $0{,}5P_{02}h_3$ — dacă capacul sau fundul tamburului sînt destul de subţiri). Acest lucru se poate realiza justificat, numai după scrierea şi rezolvarea ecuaţiilor de compatibilitate a deformaţiilor, adică atunci cînd se poate efectua compararea valorică cu momentul încovoietor unitar M_{01} sau cu M_{02}. Această decizie trebuie să se facă cu mult discernămînt, avîndu-se în vedere şi efectul grosimii elementului constructiv analizat, în relaţiile pentru calculul tensiunilor.

În finalul lucrării se prezintă exemplificarea rezultatelor teoretice pe un caz dat.

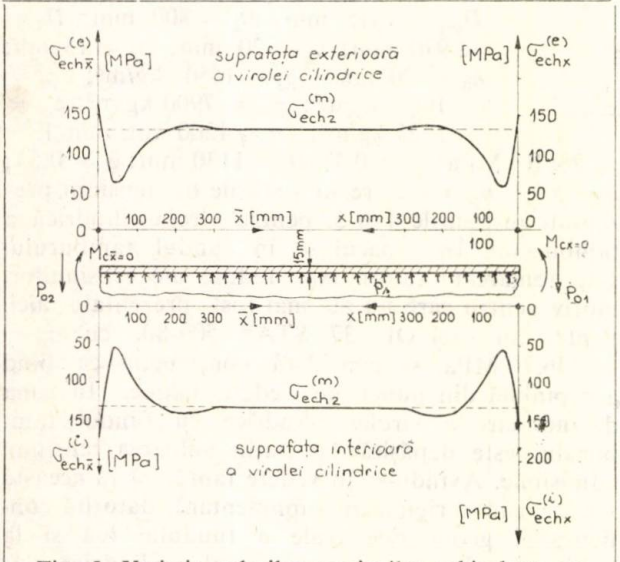


Fig. 5. Variaţia valorilor tensiunilor echivalente pe lungimea virolei cilindrice ($\sigma_{ech\,2}^{(e)}$ — la suprafaţa exterioară; $\sigma_{ech\,2}^{(i)}$ — la suprafaţa interioară).

Notaţii

$p_ş$ — presiunea şarjei, calculată cu formula (4), respectiv (13);

$D_{m2} = D_2 + h_2$ — diametrul suprafeţei mediane a virolei cilindrice (fig. 1);

D_{22} — diametrul suprafeţei interioare a cilindrului în care se separă faza lichidă;

D_{21} — diametrul suprafeţei cilindrice care separă faza solidă (sediment) de faza lichidă;

Tabelul 5

EXPRESIILE TENSIUNILOR DEZVOLTATE ÎN FUNDUL TAMBURULUI [8]

Sarcină	Tensiune	Expresie
F_{c3}	$\sigma_{r3}^{(\omega)}$	$\frac{E}{1-\mu^2}\left[-\frac{(3+\mu)(1-\mu^2)}{32\,E}\rho_m\omega^2 d_3^2 + (1+\mu)C_1 - (1-\mu)\frac{4C_2}{d_3^2}\right]$
	$\sigma_{t3}^{(\omega)}$	$\frac{E}{1-\mu^2}\left[-\frac{(1+3\mu)(1-\mu^2)}{32\,E}\rho_m\omega^2 d_3^2 + (1+\mu)C_1 + (1-\mu)\frac{4C_2}{d_3^2}\right]$
P_{02}	$\sigma_{r3}^{(P_{02})}$	$\frac{E}{1-\mu^2}\left[(1+\mu)C_3 - (1-\mu)\frac{4C_4}{d_3^2}\right]$
	$\sigma_{t3}^{(P_{02})}$	$\frac{E}{1-\mu^2}\left[(1+\mu)C_3 + (1-\mu)\frac{4C_4}{d_3^2}\right]$
M_3	$\sigma_{r2}^{(M_3)}$	$\pm\frac{6M_3}{h_3^2}\cdot\frac{(1+\mu)\beta_{3r}^2 + (1-\mu)}{(1+\mu)\beta_3^2 + (1-\mu)}\left(\frac{\beta_3}{\beta_{3r}}\right)^2$
	$\sigma_{t3}^{(M_3)}$	$\pm\frac{6M_3}{h_3^2}\cdot\frac{(1+\mu)\beta_{3r}^2 - (1-\mu)}{(1+\mu)\beta_3^2 + (1-\mu)}\left(\frac{\beta_3}{\beta_{3r}}\right)^2$

$d_3\,E\,[D_3;\ D_{m2}]$; C_1, C_2 – conform tabelului 2;

$$C_3 = \frac{1}{h_3 E}\cdot\frac{(1-\mu^2)\beta_3^2}{(1-\mu)+(1+\mu)\beta_3^2}P_{02};$$

$$C_4 = -\frac{D_3^2}{4h_3 E}\cdot\frac{(1-\mu^2)\beta_3^2}{(1-\mu)+(1+\mu)\beta_3^2}P_{02};\ \beta_{3r} = d_3/D_3;$$

$$M_3 = M_{02} + \bar{M}_1 + 0{,}5\,P_{02}\,h_3.$$

$$\sigma_{r3} = \sigma_{r3}^{(\omega)} + \sigma_{r3}^{(P_{02})} + \sigma_{r3}^{(M_3)};\ \sigma_{t3} = \sigma_{t3}^{(\omega)} + \sigma_{t3}^{(P_{02})} + \sigma_{t3}^{(M_3)}$$

$$\sigma_{ech\,3} = \left(\sigma_{r3}^2 + \sigma_{t3}^2 - \sigma_{r3}\sigma_{t3}\right)^{0,5}$$

p_0 – presiunea relativă maximă, calculată cu formula (1);

p – presiunea relativă curentă, a cărei expresie se prezintă sub forma (2);

P_1 – forța axială dezvoltată în tamburul cilindric;

ρ_{sl} – densitatea suspensiei;

ρ_s^*, ρ_l^* – densitatea fazei solide și densitatea fazei lichide după separarea acestora prin centrifugare;

D^* – diametrul circumferinței caracteristice centrului de masă al parabolei presiunii relative distribuite pe capacul sau pe fundul plan;

ψ – coeficientul de umplere cu suspensie a tamburului centrifugei;

c_u – factor de pondere, a cărui expresie se prezintă sun forma (9);

n_p – porozitatea exprimată ca raport între volumul porilor și volumul sedimentului propriu-zis;

u – umiditatea finală a sedimentului;

φ_s – coeficient de calitate a cordoanelor longitudinale de sudură ale tamburului cilindric;

σ_a – tensiunea admisibilă a materialului de construcție a tamburului;

p_t – presiunea totală care acționează asupra suprafeței mediane a tamburului cilindric, datorită acțiunii șarjei și forței centrifuge;

c_{ce} – adaosul de coroziune și de eroziune;

p_{mc} – presiunea dezvoltată de forța centrifugă corespunzătoare materialului metalic al tamburului;

ρ_m – densitatea materialului tamburului;

$\omega = \pi n/30$ – viteza unghiulară a tamburului;

n – turația tamburului, exprimată în rot/min;

R_1, R_2, R_3 – rigiditățile cilindrice la încovoiere pentru capacul, partea cilindrică și fundul tamburului;

k_2 – factor de amortizare (tabelul 1);

F_{cj} – forța centrifugă ($j = 1, 2, 3$ – elementul geometric la care se referă – fig. 1);

E – modulul de elasticitate longitudinală al materialului de construcție a tamburului;

d_1, d_3 – diametre curente (tabelele 4, 5);

$\sigma_{rj}^{(S_i)}$, $\sigma_{tj}^{(S_i)}$ – tensiuni radiale și tensiuni inelare datorită sarcinii S_i (tabelele 4, și 5; $j = 1, 3$);

σ_{rj}, σ_{tj} – tensiuni radiale și inelare, totale (tabelele 4 și 5);

$\sigma_{ech\,j}$ – tensiunea echivalentă calculată după teoria a patra de rezistență;

C_1, C_2, C_3, C_4 – factori necesari pentru calculul tensiunilor (tabelele 2 și 5);

μ – coeficientul lui Poisson.

Bibliografie

1. TRAWINSKI, H., Chem. Ing. Techn., 1975, 47, nr. 7, p. 274.
2. GHELPERIN, I. N., NESTEROVICI, A. A., Himiceskoe i neftianoe maşinostroenie, 1965, nr. 7, p. 21.
3. FLOOD, E. J., ş.a., Chem. Eng., 1966, 73, nr. 13, p. 190.
4. BRADLEY, D., Chem. Process Eng., 1965, nr. 10, p. 595.
5. FRAMPTON, A. G., Chem. Process Eng., nr. 11, p. 587.
6. SKOROPAD, E. D., Himiceskoe i neftianoe maşinostroenie, 1967, nr. 11, p. 15.
7. SOKOLOV, I. V., Himiceskoe i neftianoe maşinostroenie, 1967, nr. 11, p. 20.
8. SIBIRKO, P. V. ş.a., Himiceskoe i neftianoe maşinostroenie, 1974 nr. 6, p. 11.
9. KANTOROVICI, B. Z., Maşini himiceskoi promîşlennosti, I, Maşghiz, Moscova, 1957.
10. SOKOLOV, I. V., Osnovî rasceta i konstruirovaniia detalei uzlov piş-cievogo oborudovaniia, Maşghiz, Moscova, 1963.
11. RENERT, M., Calculul și construcția utilajului chimic, II, Ed. Didactică și Pedagogică, București, 1971.
12. IINESCU, V. V., Utilaj tehnologic pentru industrii de proces, Ed. Tehnică, București, 1983.
13. HRISTESCU, C., Utilizarea mașinilor centrifuge la tratarea apelor reziduale (referat doctorat), Inst. Politehnic—București, 1980.
14. ASNER, I. V., ş.a., Konstrukții i rascetî filtruiuşcih țentrifug, Nedra, Moskva, 1976.
15. BORONKIN, A. V., Himiceskoe i neftianoe maşinostroenie, 1978, nr. 5, p. 3.
16. MARINESCU, G., CLEMENT, P., Centrifugă pentru deshidratarea nămolurilor — un nou echipament românesc, Al II-lea colocviu de echipamente pentru tratarea și epurarea apelor, Inst. Politehnic—București, 1983.
17. STĂNCULESCU, I., Curs de geotehnică și fundații, partea I, Ed. Didactică și Pedagogică, București, 1960.
18. IATAN, I. R., Metode de calcul al tamburelor centrifugelor (date nepublicate).

Intrat în redacție: 16.I.1985

ADRIAN CARACULACU
IOAN BEŞTIUC
SILVIA IDRICEANU
VALERIU POPESCU

Metodă spectrofotometrică în UV pentru determinarea cantitativă a 4,4′-dinitrodibenzilului şi a 4,4′-dinitrostilbenului din amestecuri

C.Z.: 543.422.6:547.546

Se prezintă o metodă spectrofotometrică în UV, de determinare cantitativă a 4,4'-dinitrodibenzilului şi a 4,4'-dinitrostilbenului din amestecul lor. Metoda constă în determinarea proporţiei de 4,4'-dinitrostilben din amestec, pe baza raportului absorbţiilor de la 345 şi 298 nm. Concentraţia în 4,4'-dinitrodibenzil rezultă prin diferenţă. Dacă amestecul conţine şi alţi componenţi inerţi în UV, proporţia amestecului de 4,4'-dinitrodibenzil şi 4,4'-dinitrostilben se determină prin măsurarea absorbţiei la punctul isoabsorbtiv de la 298 nm.

A UV spectrophotometric method for the quantitative determination of 4,4'-dinitrodibenzyl and 4,4'-dinitrostylbene from their mixture is presented. The method consists of the determination of the proportion of 4,4'-dinitrostylbene from the mixture, on the basis of the absorbtion ratio at 345 and 298 nm. The concentration of 4,4'-dinitrodibenzyl results from the difference. If the mixture contains other components which are inert in UV, the proportion of the mixture of 4,4'-dinitrodibenzyl and 4,4'-dinitrostylbene is determined by measuring the absorbance at the isoabsorbtive point at 298 nm.

Описывается УФ спектрофотометрический метод количественного определения 4,4'-динитродибензила и 4,4'-динитростильбена во взаимной смеси. Метод состоит в определении пропорции 4,4'-динитростильбена в смеси на основе соотношения абсорбций при 345 и 298 нм. Концентрация 4,4'-динитродибензила вычисляется как разница. Если смесь содержит также другие инертные в УФ компоненты, тогда соотношение в смеси 4,4'-динитродибензила и 4,4'-динитростильбена определяется измерением абсорбции в изоабсорбционной точке при 298 нм.

În mod obişnuit, 4,4′-dinitrodibenzilul (DNDB) se obţine din cuplarea oxidativă a *p*-nitrotoluenului după un procedeu cunoscut [1, 2]. Utilizînd acest procedeu, produsul de reacţie conţine şi cantităţi variabile de 4,4′-dinitrostilben (DNS).

Întrucît pentru determinarea cantitativă a DNDB şi DNS din amestecuri nu se cunoaşte o metodă suficient de rapidă şi precisă, în prezent, se utilizează o metodă spectrofotometrică în UV, care se bazează pe măsurarea raportului absorbţiilor amestecului de analizat la 278 nm, pentru DNDB, şi, respectiv, la 333 nm, pentru DNS [3]. Această metodă nu prezintă o precizie satisfăcătoare, deoarece, după cum rezultă din figurile 1 şi 2, în care sînt redate spectrele în UV ale 4,4′-DNDB şi, respectiv, ale 4,4′-DNS, la 278 nm 4,4′-DNDB prezintă absorbţie maximă, iar 4,4′-DNS prezintă şi el o absorbţie destul de pronunţată, producînd erori de măsură. Pe de altă parte, la 333 nm, unde 4,4′-DNS prezintă absorbţie maximă, 4,4′-DNDB prezintă, de asemenea, o absorbţie ce nu poate fi neglijată. Astfel, la conţinuturi mici de DNS, eroarea poate depăşi cu pînă la 100% valoarea reală a concentraţiei de DNS din amestec.

Scopul lucrării este de a elabora o metodă precisă şi rapidă pentru determinarea cantitativă a 4,4′-DNDB şi a 4,4′-DNS din amestecurile lor, bazată pe măsurători spectrofotometrice în UV.

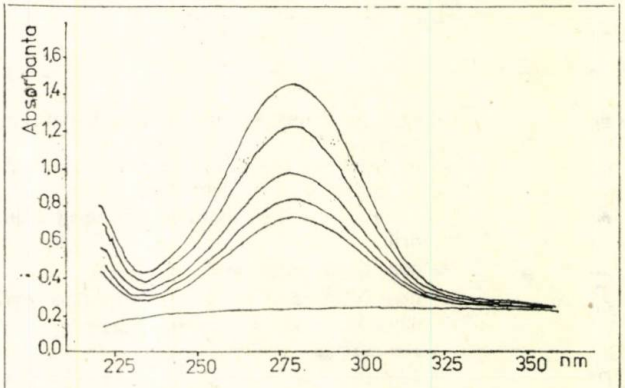


Fig. 1. Spectre de absorbţie în UV ale soluţiilor de DNDB de diverse concentraţii.

Dr. ing. ADRIAN CARACULACU, chim. IOAN BEŞTIUC, chim. SILVIA IDRICEANU şi ing. VALERIU POPESCU, Institutul de Chimie Macromoleculară „Petru Poni" — Iaşi.

Partea experimentală

Determinările au fost efectuate cu un spectrofotometru în UV, UNICAM, tip SP. 800. Au fost folosite cuve de 10 și 40 mm. Ca solvenți s-au utilizat acetonitril și metanol p.a., de puritați spectrale care nu prezintă absorbții în UV la lungimi de undă de peste 225 nm (cuva de 10 mm). În cuva de referință s-a folosit metanol, avînd în vedere că proporția de acetonitril în soluțiile care se fotometrează este mică și nu influențează rezultatul măsurătorii.

Pentru iradierea soluțiilor s-a utilizat o lampă de IR cu o putere de 375 W, la o distanță de 30—40 cm de probă, timp de 15—20 min.

La trasarea fiecărei curbe-etalon s-au folosit minimum 15 măsurători.

Pentru reproductibilitatea metodei, este necesar ca întocmirea curbelor-etalon și măsurătorile curente să se efectueze la aceeași temperatură.

Rezultate și discuții

Întrucît, conform figurii 1, la lungimea de undă de 345 nm 4,4′-DNDB prezintă o absorbție practic nulă în spectrul UV, această zonă ar putea fi utilizată pentru determinarea cantitativă a 4,4′-DNS din amestecul celor doi componenți; la această lungime de undă, 4,4′-DNS are o absorbție destul de intensă, fără a fi maximă (fig. 2).

Pentru 4,4′-DNDB nu se poate găsi în spectrul în UV un domeniu în care acesta să prezinte absorbții intense și, în același timp, 4,4′-DNS să nu absoarbă sau să prezinte absorbții foarte slabe. De aceea, autorii și-au propus găsirea unei căi indirecte care să permită, în prima etapă, determinarea cantității totale de compuși nitrici (DNDB + DNS), apoi determinarea unuia dintre componenți (DNS), concentrația celuilalt determinîndu-se prin diferență. Astfel, cantitatea totală de compuși nitrici (DNDB + DNS) s-ar putea determina prin măsurarea absorbției amestecului la punctul izoabsorbtiv (lungimea de undă la care doi sau mai mulți compuși au absorbții egale) [4—6].

Din figura 3 se observă că 4,4′-DNDB și 4,4′-DNS prezintă în spectrul în UV două puncte izoabsorbtive

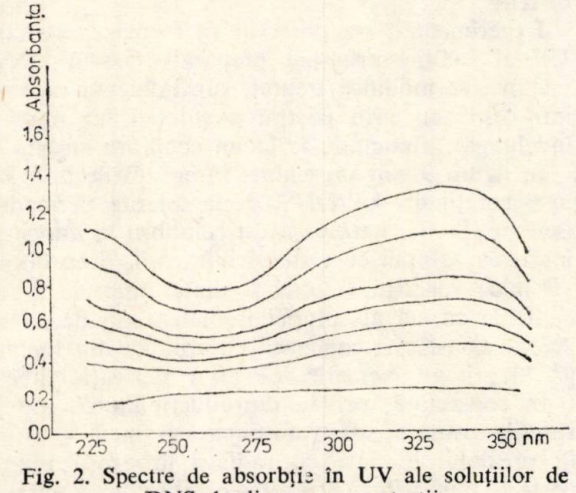


Fig. 2. Spectre de absorbție în UV ale soluțiilor de DNS de diverse concentrații.

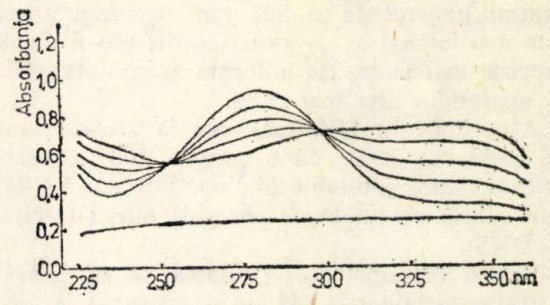


Fig. 3. Spectre de absorbție în UV ale amestecurilor de DNDB și DNS de diverse concentrații. Concentrația totală, $0{,}035 \times 10^{-6}$ mol/ml.

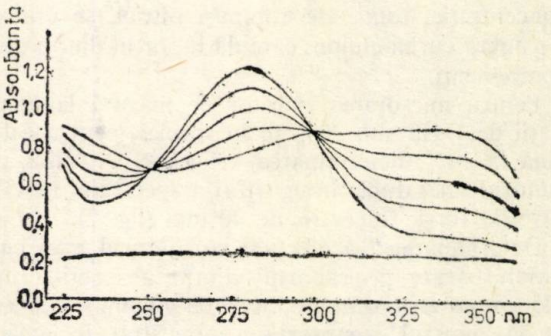


Fig. 4. Spectre de absorbție în UV ale amestecurilor de DNDB și DNS de diverse concentrații. Concentrația totală, $0{,}050 \times 10^{-6}$ mol/ml.

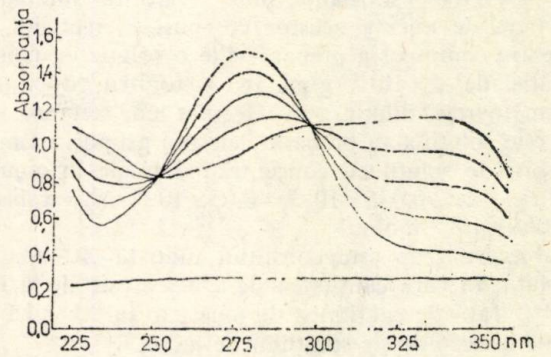


Fig. 5. Spectre de absorbție în UV ale amestecurilor de DNDB și DNS de diverse concentrații. Concentrația totală, $0{,}065 \times 10^{-6}$ mol/ml.

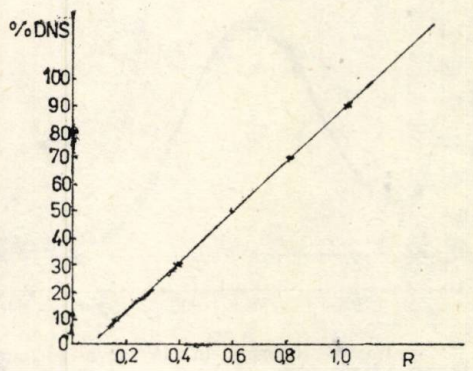


Fig. 6. Variația raportului R al absorbțiilor de la 345 și 298 nm, măsurat în cuve de 10 mm, în funcție de concentrația de DNS în amestec.

la 252 și, respectiv, 298 nm. Pentru determinări, s-a utilizat punctul de la 298 nm, deoarece absorbția este mai intensă și, ca atare, citirile pot fi făcute cu precizie mai mare, iar influența zgomotului de fond al aparatului este mai mică.

Absorbțiile în UV, măsurate la această lungime de undă, comparate cu o curbă-etalon, realizată cu oricare dintre substanțe (4,4'-DNDB sau 4,4'-DNS), dau cantitatea totală de compuși nitrici (DNDB + + DNS).

Pentru determinarea 4,4'-DNS se utilizează raportul absorbțiilor la 345 nm și, respectiv, la 298 nm, comparat cu o curbă-etalon realizată cu amestecuri din cei doi compuși, cu concentrații cunoscute de DNS (fig. 6).

În acest caz, dacă nu este necesară determinarea concentrației totale de compuși nitrici, se utilizează o singură curbă-etalon, care dă raportul dintre cei doi componenți.

Pentru micșorarea erorilor de măsură la concentrații de DNS sub 20% și, în special, pentru cele de pînă la 10%, determinarea 4,4'-DNS s-a realizat cu ajutorul unei duble înregistrări a spectrului în UV în cuve de 10 și, respectiv, de 40 mm (fig. 7).

Determinarea s-a efectuat cu ajutorul unei curbe-etalon bazate pe raportul dintre absorbțiile de la 345 nm corespunzătoare cuvei de 40 mm și, respectiv, de la punctul izoabsorbtiv înregistrat în cuva de 10 mm (fig. 8).

Pentru verificarea metodei propuse, s-au preparat trei grupuri de amestecuri de soluții de 4,4'-DNDB și 4,4'-DNS, substanțe pure. Datorită solubilității extrem de mici a acestor compuși în metanol, din fiecare compus s-a preparat cîte o soluție cu concentrația de 2×10^{-4} g/ml în acetonitril, după care următoarele diluții s-au efectuat cu metanol. Din aceste soluții s-au preparat cele trei grupuri de amestecuri de soluții cu concentrațiile totale în compuși nitrici de $0{,}035\times10^{-6}$, $0{,}05\times10^{-6}$ și, respectiv, $0{,}065\times10^{-6}$ mol/ml.

Fiecare grup este constituit dintr-un set de cinci soluții, în care cantitatea de DNS crește de la 10 la 90%, față de cantitatea de amestec. În tabelul 1 sînt date concentrațiile soluțiilor de lucru.

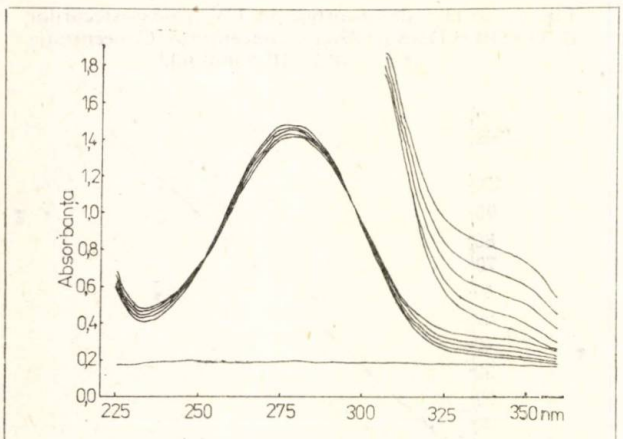


Fig. 7. Spectre de absorbție în UV ale amestecurilor de DNDB și DNS de diverse concentrații. Concentrația totală, $0{,}065\times10^{-6}$ mol/ml; concentrația DNS, 0—12%:

a — măsurători în cuva de 10 mm; *b* — măsurători în cuva de 40 mm.

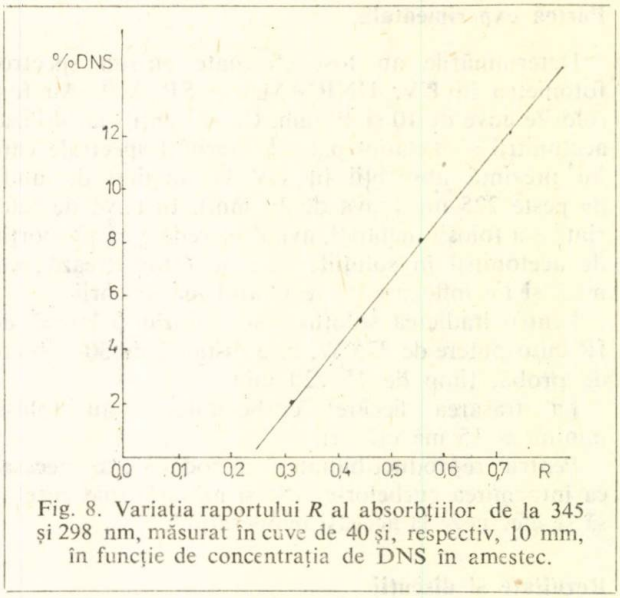


Fig. 8. Variația raportului *R* al absorbțiilor de la 345 și 298 nm, măsurat în cuve de 40 și, respectiv, 10 mm, în funcție de concentrația de DNS în amestec.

Tabelul 1

CONCENTRAȚIILE SOLUȚIILOR DE 4,4'-DNS ȘI 4,4'-DNDB

Nr. crt.	Dinitrostilben, mol. $ml^{-1}.10^{-6}$	%, față de DNDB+ DNS	Dinitrodibenzil, mol. $ml^{-1}.10^{-6}$	%, față de DNDB+ DNS	Total mol. $ml^{-1}.10^{-6}$
1	0,0035	10	0,0315	90	0,035
2	0,0105	30	0,0245	70	0,035
3	0,0175	50	0,0175	50	0,035
4	0,0245	70	0,0105	30	0,035
5	0,0315	90	0,0035	10	0,035
6	0,0050	10	0,0450	90	0,050
7	0,0150	30	0,0350	70	0,050
8	0,0250	50	0,0250	50	0,050
9	0,0350	70	0,0150	30	0,050
10	0,0450	90	0,0050	10	0,050
11	0,0065	10	0,0585	90	0,065
12	0,0195	30	0,0455	70	0,065
13	0,0325	50	0,0325	50	0,065
14	0,0455	70	0,0195	30	0,065
15	0,0585	90	0,0065	10	0,065

După dizolvare, 4,4'-DNS se află în soluție sub forma unui amestec de izomeri *cis* și *trans* în diferite proporții, care în spectrul în UV dau absorbții diferite.

Experimental, s-a observat că forma spectrului în UV al soluției proaspăt preparate de 4,4'-DNS în metanol se modifică treptat, sub influența radiațiilor infraroșii sau prin păstrarea soluției un timp mai îndelungat, ajungîndu-se la un echilibru stabil.

În figura 9 sînt prezentate înregistrările în UV ale unei soluții de 4,4'-DNS, după diferite perioade de iradiere. Se constată că acest echilibru se atinge prin iradierea soluției cu radiații infraroșii, timp de circa 15 min; spectrul soluției iradiate timp de 15 min coincide cu cel al soluției iradiate timp de 24 min. Aceste constatări concordă cu studiile din literatură [7, 8] privind izomerizarea altor derivați stilbenici.

În consecință, pentru reproductibilitatea metodei, soluțiile supuse spectrofotometrării în UV au fost în prealabil iradiate cu radiații infraroșii timp de peste 15 min, pentru atingerea echilibrului izomerizării *trans-cis* a 4,4'-DNS.

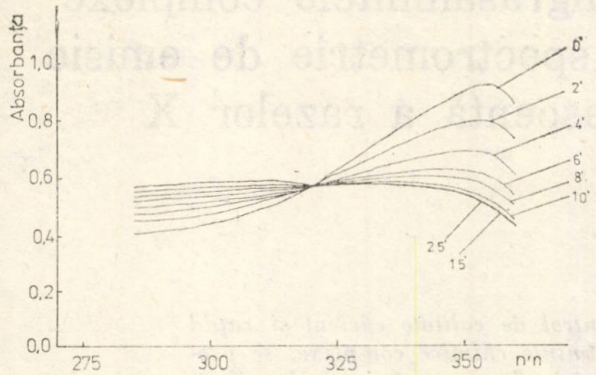


Fig. 9. Izomerizarea *trans-cis* a DNS în metanol, la diferite perioade de iradiere la lampa de IR.

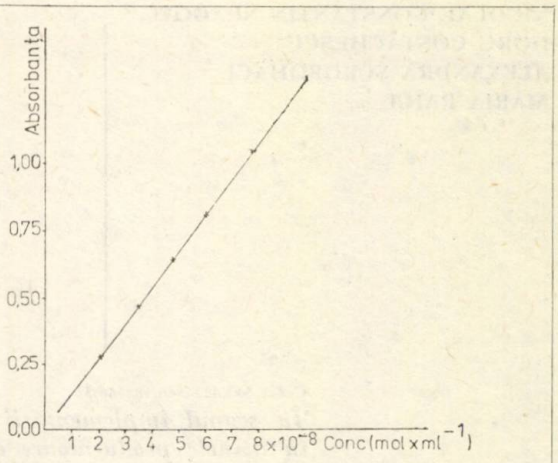


Fig. 10. Variația absorbției la 298 nm, în funcție de concentrația amestecului de compuși nitrici (DNDB + + DNS).

Din înregistrările în UV ale spectrelor de absorbție ale soluțiilor preparate conform tabelului 1, se constată că, pentru toate cele trei grupuri de soluții, punctul izoabsorbtiv se află la 298 nm; absorbția punctului crește odată cu creșterea concentrației de compuși nitrici ai amestecului. Înregistrările în UV ale soluțiilor sînt redate în figurile 3—5.

Pentru determinarea concentrației de 4,4'-DNS în amestec, pentru valori de peste 20%, se folosește graficul din figura 6, construit pe baza datelor din figurile 3—5 și care reprezintă variația raportului absorbțiilor de la 345 și 298 nm (în cuve de 10 mm), funcție de concentrația de DNS în amestec.

Pentru concentrații de DNS mici (sub 20%), uzuale în procesul de sinteză a DNDB, absorbțiile pentru DNS la 345 nm fiind relativ mici, erorile de măsurătoare pot depăși valorile admise. Pentru eliminarea acestor erori se procedează — astfel:

— se înregistrează spectrul în UV al soluției studiate în cuva de 10 mm pentru stabilirea absorbției la punctul izoabsorbtiv (la 298 nm), care este proporțională cu concentrația totală de derivați nitrici (fig. 7 *a*);

— se înregistrează spectrul în UV al aceleiași soluții în cuva de 40 mm pe un domeniu care să cuprindă absorbția la 345 nm (fig. 7 *b*);

— se citește din figura 7 b absorbția la 345 nm și din figura 7 a absorbția la 298 nm, și se face raportul acestora;

— folosind raportul obținut, pentru diverse concentrații de DNS în amestec, se construiește graficul din figura 8.

Pentru determinarea concentrației în DNS a unui amestec necunoscut, se dizolvă o cantitate oarecare de substanță în acetonitril, (cantitatea de acetonitril trebuie să fie suficientă pentru asigurarea dizolvării integrale a probei), și se diluează cu metanol pînă la obținerea unei soluții cu o concentrație de 10—20 γ/ml. Se iradiază la lampa de IR timp de 15—20 min, după care se fotometrează în cuve de 10 și 40 mm. Se citește absorbția la 345 nm pe spectrul realizat în cuva de 40 mm și absorbția la 298 nm, pe spectrul realizat în cuva de 10 mm. Se face raportul absorbțiilor și cu ajutorul graficului din figura 8 se determină procentul de DNS în amestec.

Dacă este necesară determinarea concentrației totale de compuși nitrici, se utilizează graficul din figura 10, construit pe baza figurilor 1—5 și care reprezintă variația absorbției la 298 nm, în funcție de concentrația amestecului de compuși nitrici. În acest caz, este necesar să se cunoască cantitatea de substanță luată în lucru.

Această metodă a fost verificată pe amestecuri de DNDB și DNS de concentrații cunoscute, utilizîndu-se curbele-etalon pentru concentrații mici și, respectiv, mari de DNS. Rezultatele obținute pentru un grup de cinci amestecuri sînt date în tabelul 2.

Tabelul 2

REZULTATELE OBȚINUTE LA APLICAREA METODEI PE AMESTECURI CU CONCENTRAȚII CUNOSCUTE DE DNS

Nr. crt.	Compoziția amestecului, % DNS	Compoziția găsită, % DNS
1	1	0,85
2	3	3
3	5	5,1
4	10	9,5
5	20	18

Metoda este rapidă și suficient de precisă. Prin utilizarea ei la zece grupuri de probe, s-a găsit o valoare estimată a abaterii-standard, $s = 0{,}25$, aplicînd relația [9]:

$$s^2 = \sum_{i=1}^{n} \frac{(y_i - \bar{y})^2}{n-1} \; ; \; s = \sqrt{s^2}$$

Bibliografie

1. CARACULACU, A., PETRUȘ, A., LABĂ, M., Brevet R.S.R., nr. 51081, 1967.
2. CARACULACU, A., BEȘTIUC, I., PASCARIU, AL., TULEAȘCĂ, C., Brevet R.S.R., nr. 66120, 1978.
3. CARACULACU, A., POPESCU, V., BEȘTIUC, I., GRECU, N., PASCARIU, AL., Intermediari pentru piele sintetică, I; Proces tehnologic de fabricare a 4,4'-dinitrodibenzilului. Institutul de Chimie Macromoleculară „Petru Poni" — Iași, 1976.
4. HIRT, R. C., KING, F. T., SCHMITT, R. G., Anal. Chem., 26, 1954, p. 1270.
5. JAFFE, H. H., ORCHIN, M., „Theory and Applications of Ultraviolet Spectroscopy", John Wiley and Sons, New York, 1962.
6. BEAVEN, G. H., WILLIS, H. A., JOHNSON, E. A., MILLER, R. G. J., „Molecular Spectroscopy. Methods and applications in chemistry", Heyword & Company Ltd., London, 1961.
7. GOERNER, M., SCHULTE-FROHLINDE, D., J. Phys. Chem., 83, nr. 24, 1979, p. 3107.
8. CARACULACU, A., POPESCU, V., IDRICEANU, S., BEȘTIUC, I., Rev. Chim., 34, 1983, p. 138.
9. BOX, G., DRAPER, N., „EVOP — Operarea evolutivă" (Trad. l. engleză), Ed. Tehnică, București, 1975 p. 50.

Intrat în redacție: 6.IX.1984

NICOLAE CONSTANTIN NEAGOE
DORU COSTĂCHESCU
ALEXANDRA SCROBOHACI
MARIA RAICU

Analiza fosforului și potasiului din îngrășămintele complexe prin spectrometrie de emisie fluorescentă a razelor X

C.Z.: 543.423:546.18:546.32

În scopul implementării unui control de calitate eficient și rapid în uzinele producătoare de îngrășăminte chimice complexe, se propune metoda spectrometrică de emisie fluorescentă a razelor X la analizarea componentelor active, datorită preciziei mari și a timpului scurt de analiză. S-a aplicat această metodă la analizarea fosforului și potasiului din îngrășămintele complexe de tip NP și NPK obținute prin procedeul nitrofosforic. Precizia de măsură, exprimată în abatere-standard absolută %, este: pentru P_2O_5 din NP, $\pm$ 0,027; pentru P_2O_5 din NPK, $\pm$ 0,035; iar pentru K_2O din NPK, $\pm$ 0,047. S-au folosit pentru calibrare etaloane naturale analizate chimic. Nu s-au făcut corecții matriceale.

In order to implement an efficient and rapid quality control in the complex fertilizers plants, a spectrophotometric method of X rays fluorescent emission is used to analyse the active components, due to the high precision and to the short time of analysis. This method was applied to the analysis of phosphorus and potassium from NP and NPK type complex fertilizers obtained via nitrophosphoric process. The measuring precision, expressed in absolute standard error %, is as follows: for P_2O_5 from NP, $\pm$0.027; for P_2O_5 from NPK, $\pm$0.035, and for K_2O from NPK, $\pm$0.047. Natural samples, chemically analysed, were used for calibration. No matrix corrections were performed.

С целью введения эффективного и быстрого контроля качества на предприятиях комплексных химических удобрений предлагается спектрометрический метод флюоресцентного испускания рентгеновских лучей для анализа активных компонентов, благодаря высокой точности и кратковременности анализа. Метод применялся при анализе фосфора и калия в комплексныы удобрениях NP и NPK, получаемых нитрофосфорным способом. Точность измерения, в %, равняется: для P_2O_5 в N.P. $\pm$ 0,057; для P_2O_5 в NPK $\pm$ 0,035; для K_2O в NPK. $\pm$ 0,047. Для калибровки использовали химически анализированные естественные эталоны. Не вносились матричные поправки.

Industria îngrășămintelor complexe ridică numeroase probleme, atît la controlul fazelor procesului de fabricație, cît și la controlul calității produselor finite.

Parametrii tehnologici trebuie urmăriți continuu și menținuți în limite relativ strînse, iar o perturbație apărută într-una din fazele procesului afectează toate etapele ulterioare, eliminarea ei efectuîndu-se în timp îndelungat.

Alături de granulometrie umiditate și *p*H, o caracteristică importantă a produsului finit este concentrația în componente active, care trebuie determinată cu o frecvență suficient de mare, astfel încît să se detecteze rapid orice abatere a procesului.

În prezent, acest tip de determinări se efectuează cu metode chimice sau fizice, depășite ca timp de analiză și volum de muncă prestată. Astfel, fosforul se determină gravimetric [1] în circa 3—3,5 h de la primirea probei spre analiză, iar potasiul se determină flamfotometric [1] în aproximativ 1,5 h.

Acești timpi de răspuns nu corespund cu timpii necesari efectuării corecțiilor în procesul tehnologic, fiind mult prea mari.

În scopul micșorării timpului de analiză la determinarea P_2O_5 și K_2O din îngrășămintele complexe de tipul NP și NPK, s-a recurs la utilizarea spectrometriei de emisie fluorescentă a razelor X.

Partea experimentală

S-au utilizat următoarele echipamente:

— spectrometrul FRX tip KG-X, fabricat în Japonia;

— presă hidraulică automată tip M 30 BRP-E, fabricată în Japonia, avînd presiunea maximă de 30 tf/cm^2.

— moară cu discuri tip vibrator, cu cuvă și discuri

Ing. NICOLAE CONSTANTIN NEAGOE, ing. DORU COSTĂCHESCU, ing. ALEXANDRA SCROBOHACI și ing. MARIA RAICU, Combinatul de Îngrășăminte Chimice, Turnu-Măgurele.

din carbură de wolfram, de tip T-100, fabricată în Japonia.

Probele analitice necunoscute de îngrăşăminte complexe de tip NP şi NPK au fost prelevate din depozitul vrac, din locuri diferite, în conformitate cu metodele obişnuite de recoltare a probelor.

Probele se prezintă sub formă de granule sferice avînd distribuţia granulometrică între 1 şi 4 mm. S-au recoltat cîte 3 probe a 100 g pentru fiecare lot.

Prepararea probelor

Cele 3 probe pentru un lot s-au mojarat în moara vibratoare timp de 1 min fiecare, apoi s-au omogenizat timp de 3 min şi, după regula sferturilor, a rezultat o probă medie reprezentativă a fiecărui lot, în cantitate de 50 g. Umiditatea probelor s-a determinat prin metoda Karl-Fischer, fiind cuprinsă între 0,3—0,5% H_2O. Nu a fost necesară folosirea vreunui liant.

Pulberea obţinută, avînd o granulaţie de 10—15 μm, s-a pastilat în inele de aluminiu cu diametrul exterior de 43 mm, grosimea peretelui de 1,5 mm şi înălţimea de 4 mm, la o presă hidraulică la presiunea de 20 tf/cm², timp de circa 6 s.

Prepararea unei probe durează în medie 8 min.

Prepararea etaloanelor

Pentru analiza FRX, etaloanele s-au pregătit în acelaşi mod ca şi probele necunoscute. Ele au fost de tip natural şi au fost analizate chimic, anterior măsurătorilor FRX, prin metodele clasice [1]. Rezultatele sînt prezentate în tabelul 1.

Efectuarea măsurătorilor prin FRX şi trasarea curbelor de calibrare

Pentru efectuarea măsurătorilor s-au ales parametrii operaţionali la spectrometrul FRX [3], conform tabelului 2. Debitul gazului la contorul proporţional a fost de 3 l/h, iar tipul gazului a fost P 10 (10 % CH_4 şi 90% An)

Măsurătorile numărului de impulsuri N_L şi N_F, pentru linie şi, respectiv, fond au fost efectuate de cîte trei ori şi apoi s-a calculat media [4].

Intensităţile nete obţinute, exprimate în cuante pe secundă, sînt date în tabelele: 3, 4 şi 5.

Folosind procedeul trasării prin regresie a unei curbe [5], s-au corelat datele din tabelele 3—5 pentru a se obţine relaţia de calibrare:

$$c = f(i_{net}) \qquad (1)$$

unde,

— c este concentraţia în procente de masă a elementului analizat;

— i_{net} — intensitatea netă în cuante pe secundă.

Tabelul 1

REZULTATELE ANALIZELOR CLASICE ŞI TIMPUL REAL DE ANALIZĂ PENTRU ETALOANELE NATURALE

Tipul probei	Numărul probei	Numărul determinărilor chimice	Analizat	Concentraţia medie, %	$\bar{S}^{c}_{chimici}$ %	Timp de analiză pentru o probă, min.
NP	1	5	P_2O_5	6,6	0,44	188
	2	7		12,6	0,24	192
	3	5		15,3	0,44	195
	4	3		19,0	0,62	180
	5	5		20,6	0,46	190
	6	3		24,8	0,70	186
NPK	7	3	P_2O_5	13,7	0,52	191
	8	3		14,8	0,56	197
	9	7		16,6	0,30	200
	10	5		17,7	0,46	184
	11	5		18,5	0,48	182
	12	7		20,6	0,38	195
NPK	13	3	K_2O	12,4	0,46	75
	14	5		14,4	0,34	70
	15	5		14,9	0,28	78
	16	5		15,6	0,22	79
	17	5		15,8	0,32	71
	18	3		21,2	0,40	69

Tabelul 2

PARAMETRII OPERAŢIONALI LA SPECTROMETRUL FRX

Linia analitică	Anod tub	Colimator Soller	Cristal analizor	Unghiuri 2 Θ, grd.		Contor		Timp de măsură, s	
				linie	fond	proporţional	scintileţie	linie	fond
PK_α	W	0,1 mm	EDDT (020)	88,72	91	da	—	20	20
KK_α	W	0,1 mm	EDDT (020)	50,29	49	da	—	10	10

Tabelul 3

INTENSITĂȚILE NETE OBȚINUTE LA ANALIZA P_2O_5 DIN ÎNGRĂȘĂMINTELE COMPLEXE NP

Nr. probei etalon	P_2O_5, %	Intensitățile brute pe măsurătoare						Intensitatea netă medie, c.p.s.	$S_i = \sqrt{\frac{\overline{N_L} - \overline{N_F}}{20}}$, c.p.s.
		1		2		3			
		N_F	N_L	N_L	N_F	N_L	N_F		
1	6,6	21 252	5 503	20 871	5527	21 222	5 548	780	36
2	12,8	33 214	5 342	33 182	5363	33 363	5 348	1395	44
3	15,3	39 381	5 225	39 487	5277	39 536	5 188	1711	47
4	19,0	45 536	5 058	45 695	5083	45 803	5 048	2031	50
5	20,6	49 327	4 964	49 454	4995	49 332	4 993	2220	52
6	24,8	57 758	4 685	57 893	4741	57 827	4 740	2655	56

Tabelul 4

INTENSITĂȚILE NETE OBȚINUTE LA ANALIZA P_2O_5 DIN ÎNGRĂȘĂMINTELE COMPLEXE NPK

Nr. probei etalon	P_2O_5, %	Intensitățile brute pe măsurătoare						Intensitatea netă medie, c.p.s.	$S_i = \sqrt{\frac{\overline{N_L} - \overline{N_F}}{20}}$, c.p.s.
		1		2		3			
		N_L	N_F	N_L	N_F	N_L	N_F		
1	13,7	25 313	2 427	25 466	2 451	25 385	2 517	1 146	34
2	14,8	29 489	2 603	29 564	2 645	29 660	2 639	1 348	37
3	16,6	34 870	2 778	34 997	2 843	35 100	2 839	1 609	40
4	17,7	40 784	2 922	40 875	2 874	40 591	2 853	1 894	44
5	18,5	44 178	2 983	43 859	2 912	44 050	2 877	2 055	45
6	20,6	51 486	3 165	51 670	3 208	51 776	3 278	2 421	49

Tabelul 5

INTENSITĂȚILE NETE OBȚINUTE LA ANALIZA K_2O DIN ÎNGRĂȘĂMINTELE COMPLEXE NPK

Nr. probei etalon	K_2O, %	Intensitățile brute pe măsurătoare						Intensitatea netă medie, c.p.s.	$S_i = \sqrt{\frac{\overline{N_L} - \overline{N_F}}{10}}$, c.p.s.
		1		2		3			
		N_L	N_F	N_L	N_F	N_L	N_F		
1	12,4	105 023	3 112	105 185	3 125	105 284	3 183	10 202	104
2	14,4	113 892	3 451	113 738	3 385	113 857	3 469	11 039	108
3	14,9	114 278	3 570	114 414	3 609	114 361	3 624	11 075	109
4	15,6	115 663	3 884	115 657	3 803	115 615	3 935	11 178	109
5	15,8	115 981	3 995	115 935	4 040	115 883	3 926	11 194	110
6	21,2	130 524	4 638	130 684	4 684	130 652	4 670	12 596	116

Tabelul 6

TIMPUL DE ANALIZĂ PENTRU METODA FRX, COMPARATIV CU METODELE CLASICE

Tipul probei	Analizat	Timp minim de preparare, min.			Timp minim de măsură, min.			Timp minim de calcul, min.			Total timp minim. min.		
		FRX	FLAM	GRAV	FRX	FLAM	GRAV	FRX	FLAM	GRAV	FRX	FLAM	GRAV
NP	P_2O_5	10	—	90	3	—	90	1	—	10	14	—	190
NPK	P_2O_5	10	—	90	3	—	90	1	—	10	14	—	190
NPK	K_2O	10	60	—	3	10	—	1	5	—	14	75	—

Pentru cazurile discutate, relațiile de calibrare sînt de formă liniară:

$$c\,(\%),\ \text{analizat} = a + b\,i\ (\text{cps}) \qquad (2)$$

și au expresiile:

$$c\,(\%),\ P_2O_5 = 0{,}0097\,i - 0{,}93 \qquad (3)$$

$$r^2 = 0{,}9991$$

$$\overline{S^c_{FRX}} = 0{,}027\%$$

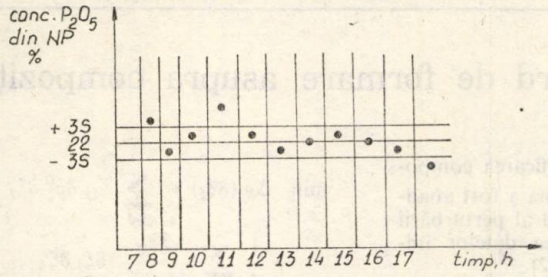


Fig. 1. Precizia de desfăşurare a procesului industrial controlat prin FRX pentru P_2O_5 din NP sortul (22—22—0) în decurs de 11 ore. $S_{\bar{c}} = 0{,}08\%$; pr. ind.

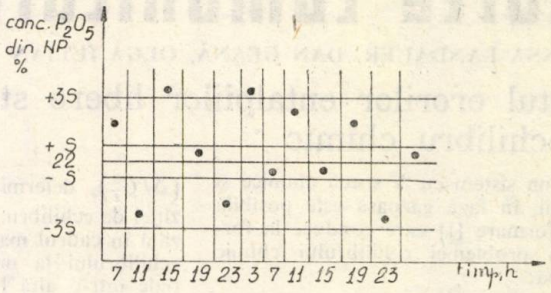


Fig. 2. Precizia de desfăşurare a procesului industrial, controlat prin analiză gravimetrică pentru P_2O_5 din probe NP sortul (22—22—0). $S_{\bar{c}} = 0{,}6\%$; pr. ind.

pentru îngrăşămintele complexe NP,

$$c\,(\%),\ P_2O_5 = 0{,}00532\,i + 7{,}69 \qquad (4)$$

$$r^2 = 0{,}9945$$

$$\bar{S}^c_{FRX} = 0{,}035\%$$

pentru îngrăşămintele complexe NPK, şi,

$$c\,(\%),\ K_2O = 0{,}00377\,i - 26{,}56 \qquad (5)$$

$$r^2 = 0{,}9789$$

$$\bar{S}^c_{FRX} = 0{,}047\%$$

pentru îngrăşămintele complexe NPK.

În relaţiile 3—5 $\bar{S}^c_{FRX}$ reprezintă devierea standard absolută a măsurătorilor repetate de trei ori, pentru concentraţia medie a elementului de analizat.

Rezultate şi discuţii

Timpul total de măsură pentru şase probe etalon sau necunoscute este de circa 8 min. Măsurătoarea se face succesiv, probă după probă şi linie analitică după linie analitică.

Comparînd $\bar{S}^c_{chim}$ cu $\bar{S}^c_{FRX}$, se poate observa că precizia de măsură a spectrometrului FRX, exprimată în abatere standard absolută a concentraţiei medii a unei probe măsurată de n ori, este cu un ordin de mărime superioară metodelor clasice.

Precizia de desfăşurare a procesului de fabricaţie controlat prin FRX la momente diferite, exprimată în abatere standard absolută a unui număr de probe necunoscute din loturi diferite, $\bar{S}^c_{pr.\ ind.}$, prezintă o dispersie strînsă în jurul valorii de concentraţie dorită, comparativ cu cea a procesului industrial controlat prin metode analitice clasice, figurile 1 şi 2.

Elementul decisiv al discuţiei rămîne, totuşi, timpul de analiză, care se reduce considerabil în cazul aplicării metodei FRX, comparativ cu metodele gravimetrică şi flamfotometrică (tabelul 6).

Concluzii

Analiza spectrometrică prin emisia fluorescentă a razelor X necesită o aparatură mai pretenţioasă şi mai costisitoare, însă timpul scurt de analiză duce la creşterea frecvenţei determinărilor şi, în final, la posibilitatea corectării în timp util a procesului de fabricaţie al îngrăşămintelor complexe. Precizia de măsură este suficient de bună pentru a stabili cu siguranţă calitatea produsului fabricat.

Aceste calităţi o recomandă pentru conducerea automată a proceselor de fabricaţie, atît în sistem „off-line" cît şi în sistem „on-line".

Metoda de analiză FRX se poate extinde şi la determinarea azotului, al treilea component activ al îngrăşămintelor complexe de tip NP şi NPK [6].

Bibliografie

1. *** STAS 11411/1980.
2. CEAUŞESCU, D., Tratarea statistică a datelor chimico-analitice, Ed. Tehnică, Bucureşti, 1973, p. 78.
3. BERTIN, E. P., Principles and Practice of X-Ray Spectrometric Analysis Second ed., Plenum Press, 1975, p. 406, 583.
4. JENKINS, R. şi DeVRIES, J. L., Practical X-Ray Spectrometry, Second ed., Springer Verlag, 1975, p. 93, 100, 108.
5. LITEANU, R. şi RÎCĂ, I., Teoria şi metodologia statistică a analizei urmelor, Ed. Scrisul românesc, Craiova, 1979.
6. *** Prospect Philips, FR × PW 1400, 1984.

Intrat în redacţie: 23.VII.1984

brevete

PROCEDEU DE OBŢINERE A DIIZOPROPILAMINOETANOLULUI

Brevet R.S.R. nr. 83721

Invenţia se referă la un procedeu de obţinere a diizopropilaminoetanolului, prin etoxilarea diizopropilaminei cu oxid de etilenă.

Prin acest procedeu, diizopropilamina brută cu conţinut de alcool izopropilic, acetonă şi apă, în proporţii variabile, reacţionează cu oxidul de etilenă, la un raport molar diizopropilamină: oxid de etilenă de 1,05:1—2:1, la o presiune cuprinsă între 1 şi 6 bari şi la o temperatură cuprinsă între 65 şi 135°C, eventual în prezenţă de catalizator acid clorhidric concentrat.

Invenţia prezintă avantajul că se elimină faza de separare a diizopropilaminei de alcoolul izopropilic şi apă, compuşi secundari eficienţi ca mediu de reacţie.

Dosar nr.: 105585
Data înregistrării: 19.10.1981
Data publicării: 30.04.1984
Int. Cl.: C07C89/02
Solicitant: ICPAO-Mediaş
Titular: Combinatul Petrochimic-Brazi

scurte comunicări

ORTANSA LANDAUER, DAN GEANĂ, OLGA IULIAN

Efectul erorilor entalpiilor libere standard de formare asupra compoziției de echilibru chimic

Pentru un sistem cu N specii chimice și R reacții, în fază gazoasă este posibilă o transformare [1] care conduce la formularea problemei echilibrului chimic în forma:

$$\min g = G/RT = \sum_i n_i g_i^0 + \sum_i n_i \ln n_i / \left(n^0 + \sum_j \nu_j \xi_j\right) \quad (1)$$

cu restricțiile:

$$n_i = n_i^0 + \sum_j \nu_{ij} \xi_j \geqslant 0 \quad (2)$$

S-au utilizat notațiile referitoare la coeficienții stoichiometrici ($\nu_{ij} < 0$) pentru reactanți, $\nu_{ij} > 0$ pentru produși):

$$\nu_j = \sum_i \nu_{ij} \quad (3)$$

și numerele de moli inițiale

$$n^0 = \sum_i n_i^0 \quad (4)$$

Potențialul chimic standard, presiunea, temperatura și corecția de realitate (coeficientul de fugacitate) sînt incluse în expresia:

$$g_i^0 = \mu_i^0(T)/RT + \ln P + \ln \varphi_i \quad (5)$$

$\left(\Delta^f G_T^0\right)_i$ determină modificarea compoziției de echilibru. Problema a fost analizată în cadrul mai general al perturbării echilibrului la modificarea datelor inițiale într-o altă lucrare [2].

Se consideră compoziția de echilibru ξ_j (cu valorile $n_i > 0$ corespunzătoare) determinată de valorile g_i^0 și n_i^0. Dacă se admit erorile δg_i^0 (de ordinul întîi) se va produce o deplasare $\delta\xi_j$ a echilibrului. Variația Δg corespunzînd deplasării echilibrului trebuie să fie minimă. Rezultă (utilizînd o dezvoltare în serie Taylor pînă la termeni de ordinul doi, inclusiv) programul pătratic:

$$\min \Delta g(\delta\xi_j) = \sum_{i,j} \frac{\partial^2 g}{\partial g_i^0 \partial \xi_j} \delta g_i^0 \delta\xi_j + \frac{1}{2} \sum_{j,k} \frac{\partial^2 g}{\partial \xi_j \partial \xi_k} \delta\xi_j \delta\xi_k + \frac{1}{2} \sum_{i,e} \frac{\partial^2 g}{\partial g_i^0 \partial g_e^0} \delta g_i^0 \delta g_e^0 \quad (6)$$

deoarece $\delta g_i^0 = \text{constant}$ și $\partial g/\partial\xi_j = 0$.

Deplasările $\delta\xi_j$ trebuie să îndeplinească restricțiile:

$$n_i^0 + \sum_j \nu_{ij}(\xi_j + \delta\xi_j) \geqslant 0 \quad (7)$$

Derivatele din ecuația (6) sînt:

$$\frac{\partial g}{\partial g_i^0} = n_i^0 + \sum_j \nu_{ij} \xi_j; \quad \frac{\partial^2 g}{\partial g_i^0 \partial \xi_j} = \nu_{ij}; \quad \frac{\partial^2 g}{\partial g_i^0 \partial g_e^0} = 0$$

Problema (6) devine:

$$\min \Delta g(\delta\xi_j) = \sum_{i,j} \nu_{ij} \delta g_i^0 \delta\xi_j + \frac{1}{2} \sum_{j,k} \frac{\partial^2 g}{\partial \xi_j \partial \xi_k} \delta\xi_j \delta\xi_k \quad (8)$$

Utilizînd notația:

$$\delta\left(\Delta g_j^0\right) = \sum_i \nu_{ij} \delta g_i^0 \quad (9)$$

care reprezintă eroarea în entalpia liberă standard redusă a reacției j, programul (8) poate fi scris matriceal:

$$\min \Delta g(\delta\xi_j) = \left\| \delta\left(\Delta g_j^0\right) \right\|^{\mathrm{T}} \cdot \left\| \delta\xi_j \right\| + \frac{1}{2} \left\| \delta\xi_j \right\|^{\mathrm{T}} \cdot \mathrm{Hess}(g) \cdot \left\| \delta\xi_j \right\| \quad (10)$$

unde Hess (g) este matricea hessiană a funcției g, iar T indică transpunerea. Aplicînd condițiile de minim [3] formei pătratice (10) se obține:

$$\left\| \delta\xi_j \right\| = - [\mathrm{Hess}(g)]^{-1} \cdot \left\| \delta\left(\Delta g_j^0\right) \right\| \quad (11)$$

Ecuația matriceală (11) dă valorile $\delta\xi_j$, care corespund deplasării echilibrului datorită erorilor $\delta\left(\Delta g_j^0\right)$.

Deplasările corespunzătoare în numerele de moli sînt:

$$\delta n_i = \sum_j \nu_{ij} \delta\xi_j \quad (12)$$

Tabelul 1

Compus	CH_4	H_2O	CO	H_2	CO_2
$(\Delta^f G_T)_i$, Kcal·mol^{-1}	4,5911	−46,034	−47,9623	0	−94,6077
g_i^0	2,3103	−23,1656	−24,1359	0	−47,615
n_i	0,00643	2,51356	0,50071	3,47358	0,49286
$\left(\Delta^f G_T^0\right)_i$, Kcal·mol^{-1}	4,61	−46,03	−47,942	0	−94,610
g_i^0	2,32	−23,166	−24,128	0	−47,615
δg_i^0	0,0097	−0,0004	0,0079	0	−0,0058
$10^2 \delta g_i^0/g_i^0$	0,42	0,0017	−0,0327	0	0,0122
$10^2 \delta n_i/n_i$	−0,341	−0,116	−0,58	0,086	0,59
$10^{-6} \delta n_i$	−22	−2933	−2889	2977	2911

Mulțimile de indici sînt: $i = 1,2 \ldots N$ și $j = 1,2,\ldots R$, iar $\mu_i^0(T) \equiv \left(\Delta^f G_T^0\right)_i$, entalpia liberă standard de formare.

În această lucrare se dezvoltă o tratare a modului în care erorile valorilor

Exemplu. Se consideră sistemul de reformare catalitică a metanului cu abur ($CH_4 + H_2O$) la $T = 1000$ K, $P = 1$ atm. Cantitățile inițiale sînt $n_{CH_4}^0 = 1$ și $n_{H_2O}^0 = 4$ moli. Matricea stoichiometrică pentru $N = 5$ este:

$\|\nu_{ij}\| =$	CH_4	H_2O	CO	H_2	CO_2
	−1	−1	1	3	0
	0	−1	−1	1	1

Prof. dr. ORTANSA LANDAUER, dr. ing. DAN GEANĂ și dr. ing. OLGA IULIAN, Institutul Politehnic — București. Facultatea de Tehnologie Chimică.

În tabelul 1, sînt prezentate valorile entalpiilor libere de formare calculate [4]. Avansările ξ_j au fost calculate pentru comportare ideală ($\varphi_i = 1$), cu metoda Marquardt [5] fiind:

$$\xi_1 = 0{,}99357 \text{ şi } \xi_2 = 0{,}49286.$$

Matricea Hess (g) este:

$$\text{Hess}(g) = \begin{Vmatrix} 159{,}934507 & -0{,}73566 \\ -0{,}73566 & 4{,}711866 \end{Vmatrix}$$

$$\text{Hess}^{-1} = \begin{Vmatrix} 6{,}257053\text{E}-3 & 9{,}76909\text{E}-4 \\ 9{,}769088\text{E}-4 & 2{,}2383 \end{Vmatrix}$$

Compoziţia de echilibru (valorile n_i) este dată în acelaşi tabel. După alţi autori [6], valorile $(\Delta f G_T^0)_i$ diferă uşor de cele folosite în calcul (linia 4, tabelul 1). Rezultă erorile δg_i^0 pe baza cărora se calculează: $\delta(\Delta g_1^0) = -0{,}0014$ şi $\delta(\Delta g_2^0) = -0{,}0137$. Folosind ecuaţia (11) rezultă $\delta\xi_1 = 2{,}21435 \cdot 10^{-5}$ şi $\delta\xi_2 = 2{,}911015 \cdot 10^{-3}$. Deplasările δn_i corespunzătoare, calculate cu ecuaţiile (11, 12) sînt date în tabelul 1. La echilibru, eroarea în suma pătratelor funcţiilor este $\varepsilon = 0{,}716 \cdot 10^{-9}$.

Bibliografie

1. GEANĂ, D., Rev. Roumaine Chim., 26, 1981, p. 43.
2. GEANĂ, D. Rev. Roumaine Chim., 26, 1981, p. 1365.
3. DRAGOMIRESCU, M., MALIŢA. M., Programare neliniară, Ed. Ştiinţifică, Bucureşti 1971.
4. GEANĂ, D., Rev. Chim. (Bucureşti), 28, nr. 11, 1977, p. 1058.
5. HENLEY, E. J., ROSEN, E. M., Material and Energy Balance Computations, J. Wiley, New York, 1969.
6. BALZHISER, R. E., SAMUELS, M. R. şi ELIASSEN, J. D., Chemical Engineering Thermodynamics, Prentice Hall, New Jersey, 1972.

Intrat în redacţie: 6.VI.1985

ALECSANDRU PAVEL

Sigma—tarea oţelurilor şi sudurilor în condiţiile componentelor tubulare ale cuptoarelor petrochimice

Funcţionarea sub sarcină, în condiţii de fluaj, a metalelor cristaline, în general şi a oţelurilor, în particular, este determinant condiţionată de rezistenţa lor structurală, respectiv, de rezistenţa contururilor granulelor alcătuitoare. Ca atare, orice fază care se formează la limita de separare a granulelor poate modifica, definitoriu rezistenţa de durată a oţelurilor solicitate mecanic la temperaturi ridicate [2].

Astfel, încălzirea de durată a oţelurilor austenitice Cr/Ni de tip 25/20 la temperaturi de 650—875°C se soldează cu apariţia unei componente structurale intruse numite *faza sigma*, în continuare, în mod convenţional, fenomenul respectiv numindu-se *sigma—tare* [3]. De altfel *faza sigma* este denumirea convenţională a metalidului fragil, dur, nemagnetic, cu compoziţie chimică variabilă şi reţea cristalină complexă, care se formează sub forma precipitării de carburi fin dispersate la contururile granulelor şi în intervalul acestora, în locurile neomogenităţii dendritice. Încălzirea ulterioară de durată la temperaturi de 800—875°C nu dizolvă carburile precipitate, respectiv, faza sigma. Sigma-tarea are ca efect micşorarea rezilienţei oţelurilor aduse la temperatura mediului ambiant şi diminuarea rezistenţei de durată (la fluaj), în condiţiile temperaturilor ridicate (peste 450—475°C). Alterările menţionate sînt deosebit de puternice atunci cînd granulele de austenită sînt „înfăşurate" de faza sigma formată şi astfel, ca efect al sigma-tării, se formează intercalări uniforme. În situaţii similare, rezilienţa oţelurilor afectate scade, faţă de starea iniţial nesolicitată termomecanic (deci fără faza sigma), de zece ori şi chiar mai mult.

Cu creşterea conţinutului de Cr, Mn, Ni, Si şi V, oţelurile austenitice cu bază de fier au o mare susceptibilitate la sigma-tare, însă procesul respectiv se începe atunci cînd (pentru oţelurile Cr/Ni de tip 25/20) creşte conţinutul de carbon. Dacă ea se menţine la temperaturile de 650—875°C, *ecruisarea*, datorită eventualei deformări la rece a elementelor tubulare din oţeluri austenitice sau sudurile acestora, are o acţiune accelleratoare excepţional de puternică asupra sigma-tării. În sudurile propriu-zise, faza sigma precipită preponderent la limitele granulelor colonare, iar în sudurile predeformate la rece, aceeaşi fază precipită şi în interiorul granulelor, după planurile lor de lunecare şi între acestea. Ca urmare, zonele de austenită afectate conţin relativ mai puţin Cr, Si şi alte elemente de aliere, în acestea solubilitatea carbonului creşte şi, deci, sigmatarea nu mai poate avea loc.

Diminuarea caracteristicilor elastoplastice ale sudurilor, provocată de sigma—tare, a cauzat avaria serpentinei tubulare a unui cuptor de piroliză într-o întreprindere sovietică de cauciuc sintetic [1]. Serpentina respectivă era realizată din ţevi de oţel austenitic Cr/Ni de tip 25/20, iar sudurile sale (cap la cap) fuseseră ecruisate la execuţie (la sudare). În condiţii de regim, încălzindu-se la 800—875°C, sudurile au fost puternic afectate de sigma—tare, plasticitatea lor şi, mai ales, rezilienţa au coborît drastic (de opt ori) şi, după numai 3 000 h de serviciu, ele *s-au distrus fragil*. Cazuri similare de cedare şi avarie sînt menţionate, de asemenea, în literatura tehnică internaţională.

Modalitatea singulară *radicală* de eliminare a efectelor sigma-tării sudurilor constă în încălzirea de scurtă durată a sudurilor, pînă la temperatura la care faza devine instabilă şi se dizolvă în austenită. De exemplu, în cazul sigma-tării sudurilor oţelurilor Cr/Ni de tip 25/20, refacerea caracteristicilor elastoplastice se materializează după încălzirea la 1 000°C şi menţinerea timp de 2—4 h la această temperatură. Însă, încălzirea de relativ scurtă durată (în decurs de numai 1 h) menţine neomogenitatea chimică a metalului depus (MD), deşi elimină faza sigma. De aceea, pentru o austenitizare certă şi completă, se recomandă ca încălzirea oţelurilor sigmatate să se efectueze la temperaturi ceva mai ridicate (1 100—1 150°C), iar menţinerea la temperaturile respective să fie, de asemenea, mai îndelungată (cîteva ore). Totuşi, funcţionarea în continuare, la temperaturi cu puţin mai coborîte (sub 900°C), a oţelurilor recondiţionate prin austenitizare determină reapariţia fazei sigma, astfel sigma-tarea recidivînd. În consecinţă, tratamentul corespunzător ridicării de scurtă durată şi menţinerii determinate a temperaturii peretelui metalic, pentru dizolvarea (redizolvarea) fazei sigma, trebuie repetat în mod sistematic, după fiecare cîteva sute de ore de funcţionare neîntreruptă a serpentinei tubulare.

La sudarea în serpentină a elementelor tubulare executate din oţeluri austenitice, o mare importanţă se va acorda eliminării incluziunilor de zgură din MD, deoarece acestea preiau funcţia centrelor de cristalizare pentru faza sigma. Evident, cu cît incluziunile nemetalice vor fi mai numeroase, cu atît în suduri se va forma mai multă fază sigma şi, deci, procesul de sigma-tare va fi mai intens. Sudurile oţelurilor bifazice sînt expuse transformărilor structurale însoţite de sigma—tare, dar acestea se produc într-un interval mai extins al temperaturilor ridicate (500—875°C).

În condiţiile sudării oţelurilor Cr/Ni de tip 25/20, faza sigma se poate forma şi pe parcursul răcirii sudurii, executate chiar într-un singur strat, dacă în MD există o cantitate mare de elemente de aliere (4—5% Si şi Mo) sau dacă conţinutul de Cr ajunge la 28—30%. În sudurile austenito-feritice, faza sigma apare nemijlocit în ferită, ceea ce, de regulă, nu se produce în austenită.

Practic, modalitatea cea mai simplă de apreciere a *gradului de sigma-tare* a oţelurilor austenitice pentru elementele tubulare de cuptor şi a sudurilor serpentinelor tubulare corespunzătoare, o constituie încercarea de rezilienţă, respectiv, modificarea rezilienţei. Cu cît rezilienţa este mai mică, în condiţii identice sau comparabile, cu atît faza sigma are o pondere mai mare şi, deci, sigma—tarea este mai puternică.

Bibliografie

1. CESKIS, H. I. ş.a., Him. maşinostroenie, 1961, nr. 5, p. 34—36 şi Ekspluat., moderniz. i remont oborud. nefteper. i neftehim. prom., 1971, nr. 6, p. 16—18.
2. ENTUS, N. R., Trubciatie peci. Moskva, E Himia, 1977.
3. PAVEL, A., Cuptoare tubulare petrochimice. Institutul de Petrol şi Gaze, Ploieşti, 1985 (date nepublicate).

Intrat în redac ţie: 13.III.1985

Prof. dr. ing. ALECSANDRU PAVEL, Institutul de Petrol şi Gaze—Ploieşti.

MIHAI STRĂJESCU
SEVER JELERIU
MIHAI VICOL
FLORIN MĂRGINEANU
MARIA VOLOSNIC

Fixarea reductivă, abiotică a azotului molecular. IV

Fixarea azotului molecular în medii protice

În procesele naturale de fixare a dinitrogenului din aer, principala sursă de azot pentru plante, realizată de cîteva tipuri de bacterii și de către algele verzi-albastre, transformarea azotului în amoniac decurge cu participarea protonilor apei, în conformitate cu reacția stoechiometrică:

$$N_2 + 8e^- + 8H^+ \longrightarrow 2NH_3 + H_2$$

După anii '60, s-au făcut o serie de încercări de modelare a proceselor naturale de fixare a N_2 pe sisteme anorganice implicînd combinații ale unor metale tranziționale, care, fie că s-au soldat cu un insucces, fie că au dus la formarea unor mici cantități de amoniac în soluții apoase datele nefiind reproductibile. În anii care au urmat, au fost obținute rezultate certe, care au confirmat posibilitatea reducerii dinitrogenului la hidrazină și amoniac, în medii protice [1—8].

Realizarea cu succes a reducerii chimice a azotului în medii protice a fost precedată de clarificarea fixării sale biologice [5, 9, 10], de descoperirea structurii și mecanismului de acțiune a nitrogenazei, de reușita reducerii dinitrogenului în medii aprotice (Volpin și Shur în 1964) la derivați ai amoniacului (îndeosebi nitruri), sau la alți compuși organici cu azot, precum și de descoperirea primului complex cu azot (Allen și Senoff în 1965) [11—15].

Cu toate eforturile depuse, mecanismul chimic al fixării biologice a azotului a rămas incomplet clarificat. În ultimii 10—15 ani au fost realizate cîteva progrese în această privință, în special după ce reacțiile de substrat ale enzimei au fost reproduse în condiții neenzimatice, pe sisteme model, funcționale, artificiale. Descoperirea unor sisteme chimice abiologice care reduc dinitrogenul la amoniac și hidrazină, în condiții blînde, în medii protice, a dovedit că acest proces nu este propriu, în exclusivitate, unor microorganisme și că este înțeles mai bine decît multe alte reacții enzimatice.

I. CONSIDERAȚII TEORETICE

1. Aspecte termodinamice

În medii protice, amoniacul și produșii intermediari ai reducerii azotului sînt stabilizați, contrar situației din mediile aprotice și din faza gazoasă, datorită formării legăturilor de hidrogen cu protonii solventului. Acest fapt se datorește bazicității ridicate a atomilor de azot, ca urmare a creșterii densității lor electronice prin transferul cîtorva electroni, în etape succesive, către molecula de N_2, în timpul reducerii acesteia la hidrazină și amoniac. Astfel, entalpia de formare a N_2H_4, din N_2 și H_2 este de $+22{,}8$ kcal·mol^{-1} în fază gazoasă și doar de $+8{,}2$ kcal. mol^{-1} în soluție apoasă. Este mai mică și entropia de formare a N_2H_4, datorită efectului de „freezing" (înghețare) a moleculelor de solvent în vecinătatea N_2H_4, dar variația energiei libere de formare, în ansamblu, prin transferul N_2H_4 din faza gazoasă în soluție apoasă la 25°C, pentru reacția $N_2 + 2\,H_2 \rightleftharpoons N_2H_4$, crește la $-7{,}5$ kcal. mol^{-1}, ceea ce corespunde unei constante de echilibru al reacției, de 3×10^5 ori mai mare. De asemenea, constanta de viteză a reacției de reducere a N_2 în complecșii metalelor tranziționale este mai mare în medii protice, comparativ cu cele aprotice, în condiții identice, evident, tot datorită formării legăturilor de hidrogen cu solventul. Prin urmare, la aceeași capacitate reducătoare a agenților de reducere, condițiile din mediile protice sînt mai favorabile reducerii.

Ruperea primei legături N≡N necesită un consum energetic de circa 130 kcal·mol^{-1}, adică mai bine de jumătate din energia legăturii triple (225kcal·mol^{-1}).

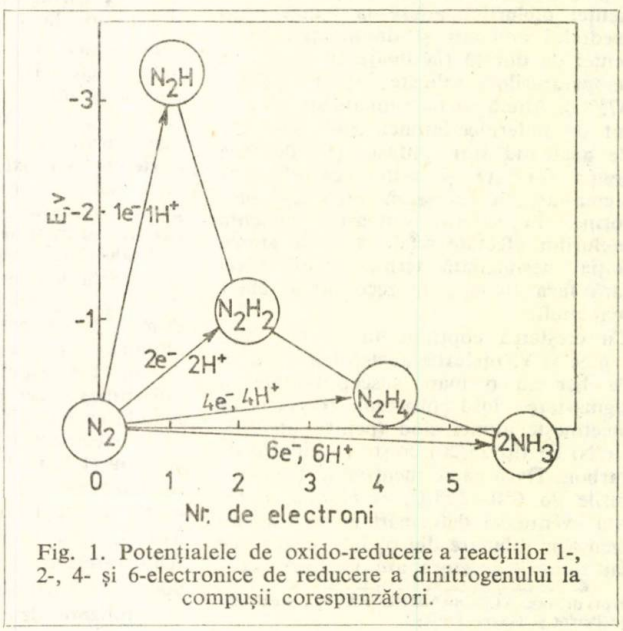


Fig. 1. Potențialele de oxido-reducere a reacțiilor 1-, 2-, 4- și 6-electronice de reducere a dinitrogenului la compușii corespunzători.

Dr. ing. MIHAI STRĂJESCU, ing. SEVER JELERIU, dr. chim. FLORIN MĂRGINEANU și chim. MARIA VOLOSNIC, Institutul de Chimie Cluj-Napoca.
Dr. ing. MIHAI VICOL, Combinatul de Îngrășăminte Chimice, Piatra Neamț

De aceea, primele etape de reducere a moleculei N_2, mono- şi bielectronică, cu formarea N_2H (iminei) şi N_2H_2 (diiminei) necesită un agent reducător mai puternic decît hidrogenul şi, prin urmare, în medii apoase sau alcool--apoase, reacţia ar trebui realizată în condiţiile în care degajarea H_2 este avantajoasă. În cazul reducerii altor compuşi cu legături multiple, hidrogenul este un reducător suficient de puternic. De exemplu, reducerea C_2H_2 necesită un potenţial doar de +0,37 V. Consumurile energetice la reducerea dinitrogenului, în etape succesive care implică 1—6 electroni, cu formarea N_2H, N_2H_2, N_2H_4 şi, respectiv, NH_3, variază neuniform (fig. 1) [3, 4]. Potenţialele de reducere, adică potenţialele redox raportate la electrodul standard de hidrogen, la $pH = 0$, sînt negative. Valorile acestora sînt mari pentru etapele 1- şi 2-electronice de reducere a N_2, dar mai mici în medii protice decît aprotice. Reducerea la N_2H_4 necesită potenţiale de minimum −1,1, −1,5 şi −1,9 V, la $pH = 0,7$ şi, respectiv, 14. Este necesar un agent reducător stabil în medii protice. Unele metale sînt adecvate acestui scop dar nu sînt inerte în apă, acoperindu-se cu un film protector de oxid care deranjează reacţia cu dinitrogenul.

2. Mecanisme de reacţie

Pornind de la faptul că în fixarea biologică a azotului se folosesc potenţiale de reducere moderate, studiul complecşilor cu N_2 ai metalelor tranziţionale a permis ca, încă din anul 1969, să se presupună [1] existenţa unui mecanism în care N_2H_2 nu apare ca intermediar, reacţia decurgînd prin transformarea directă a N_2 coordinat într-un derivat al hidrazinei, pentru care este necesar un reducător mai slab. În acest sens, se poate presupune un mecanism bicentric în care gradul de oxidare a metalului reducător (M) creşte cu două unităţi, de exemplu:

$$M^{n+}\ldots N\equiv N\ldots M^{n+} \xrightarrow{H^+} M=N-\overset{+}{N}H=M \xrightarrow{H^+} N_2H_4 + 2M^{(n+2)+}$$

sau unul tetracentric în care fiecărui ion metalic (M) îi corespunde un ion (M_R) capabil să cedeze celui dîntîi un electron, gradul de oxidare a ionului metalic (M) crescînd cu o unitate:

$$M_R^{m+}\ldots M^{n+}\ldots N\equiv N\ldots M^{n+}\ldots M_R^{m+} \xrightarrow{H^+} M_R\ldots M = N-\overset{+}{N}H = M\ldots M_R \xrightarrow{H^+} N_2H_4 + 2M^{n+1} + 2M_R^{m+1}$$

Pentru un asemenea mecanism este necesar un agent reducător (M) şi uneori chiar (M_R), monoelectronic, al cărui potenţial de reducere pentru procesul $M_{red} \longrightarrow M_{ox} + e^-$ este superior potenţialului reacţiei $N_2 + 4e^- + 4H^+ \longrightarrow N_2H_4$. Un catalizator tetracentric optim, $(M^{n+})_2\ (M_R^{m+})_2$, trebuie să aibă potenţialul redox mediu, pentru procesul $(M^{n+})_2\ (M_R^{m+})_2 \longrightarrow (M^{(n+1)})_2\ (M_R^{(m+1)+})_2 + 4e^-$, cuprins între E_0 pentru M_{red} şi E_0 pentru N_2H_4. Acest gen de reducător este insuficient pentru formarea diazenei.

Dacă se ia în considerare un catalizator polinuclear care include minimum şase ioni metalici, se poate imagina un alt mecanism de reacţie, cu

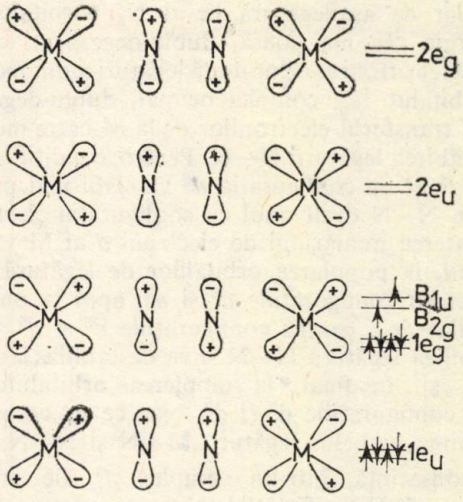


Fig. 2. Orbitalii moleculari pentru un complex linear binuclear L_n M—N≡N—ML_n (simetrie D_{4h}).

ruperea completă a legăturii N—N şi cu formarea derivaţilor amoniacului:

$$(M_R^{m+})_2\ M^{n+}\ldots N\equiv N\ldots M^{n+}\ (M_R^{m+})_2 \xrightarrow{H^+} (M_R^{m+})_2$$

$$M=N-\overset{+}{N}H=M\,(M_R^{m+})_2 \xrightarrow{H^+} 2(M_R^{m+})_2\,M=NH \xrightarrow{4H^+}$$

$$\xrightarrow{4H^+} 2NH_3 + 4M_R^{(m+1)} + 2M_R^{(n+1)+}$$

Acest mecanism exclude formarea intermediară a diazenei şi a hidrazinei şi duce direct la derivaţi ai amoniacului, utilizînd un agent de reducere mai slab decît hidrazina.

3. Natura complexului intermediar

La reducerea dinitrogenului în medii protice, agentul de complexare M trebuie să aibă un anumit potenţial de reducere, iar complexul intermediar al acestuia cu dinitrogenul, o anumită structură şi o stabilitate optimă. Ultima trebuie să fie comparabilă cu a produşilor de reacţie pentru a favoriza formarea acestora prin reacţii ulterioare ale azotului coordinat.

Cu excepţia unui complex al nichelului în starea de oxidare joasă [14, 15], ceilalţi complecşi studiaţi, mono- şi binucleari au un fragment linear, M—N≡N sau M—N≡N—M. Acest ultim tip de complex „în punte prin capete" oferă posibilitatea „conjugării legăturilor", adică suprapunerii maxime a orbitalilor d ai M şi orbitalilor p ai azotului. Faptul este valabil şi în continuare pentru derivaţii hidrazinei cu configuraţii planare M⟨N⟩M⟨N⟩ sau M⟨N—N⟩M.

Dacă se ia în considerare şi ordinul de legătură a orbitalilor moleculari într-un complex binuclear [16, 17], cu M identic, cu structură bioctaedrică, se obţine succesiunea din figura 2, deoarece

$$le_u < le_g < b_{2g} \approx b_{1u} < 2e_u < 2e_g$$

Legătura chimică în complexul M—N≡N—M se realizează, în special, prin orbitalul $1e_g$, care provine

din orbitalii atomici d_{xy} și d_{yz} ai M și orbitalul molecular de antilegătură 1π al N_2. Orbitalul $1e_u$, cu energia cea mai joasă, dublu-degenerat, conține cei patru electroni ai celor două legături π din molecula N_2. Orbitalul $1e_g$, complet ocupat, dublu-degenerat, asigură transferul electronilor de la M către molecula N_2 și slăbirea legăturii N—N. Pentru condiții identice un metal M cu configurația d^2 va slăbi mai puternic legătura N—N decît unul cu configurația electronică d^0; creșterea numărului de electroni d ai M va duce, mai întîi, la popularea orbitalilor de legătură b_{2g} și b_{1u}, pentru configurațiile d^3 și d^4, apoi la umplerea orbitalilor $2e_u$, pentru configurațiile d^5 și d^6, ceea ce va stabiliza legătura N—N și va destabiliza legăturile M—N, și, în final, la umplerea orbitalului $2e_g$, pentru configurațiile d^7 și d^8, ceea ce va corespunde cu slăbirea ambelor legături, M—N și N—N.

În consecință, într-un complex d^1, de exemplu, în $[\{(\pi - C_5H_5)_2\ Ti(II)R\}_2(N_2)]$, reducerea N_2 are loc [18] numai dacă ulterior are loc o reducere a Ti(III) la Ti(II) cu un agent reducător iar, prin tratarea complexului cu HCl, se eliberează N_2. Deci, doi electroni nu sînt suficienți pentru a reduce molecula N_2. În schimb, formarea hidrazinei sub acțiunea HCl este posibilă în cazul complecșilor binucleari d^2 ai Ti(II) și Zr(II) [19], cu patru electroni d. Complecșii binucleari ai M sînt catalizatori mai adecvați decît cei mononucleari pentru reducerea dinitrogenului. Într-o serie de complecși de tipul M_2N_2, în care M are aceleași proprietăți reducătoare, proprietăți catalitice optime pentru transformarea complexului linear într-unul planar va avea complexul în care legătura N—N este mai slăbită iar sarcina atomilor N, mai negativă. Prin urmare, dacă diverși M au potențiale redox identice iar complecșii intermediari lineari M—N≡N—M sînt similari, proprietățile catalitice ale M se vor îmbunătăți de la d^0 la d^2 și se vor deteriora de la d^5 la d^{10}.

Popularea orbitalilor de nelegătură b_{2g} și b_{1u} cu cîte 1 electron previne transferul electronilor din orbitalul $1e_g$ către aceștia, în cazul configurațiilor d^3 și d^4. Pentru o configurație d^2, o diferență mică între aceste nivele asociată cu regula lui Hund va facilita tranziția și va diminua destabilizarea legăturii N—N și sarcina negativă a atomilor N.

Proprietățile catalitice ale unui M cu configurația d^3 vor fi superioare celor ale unuia cu configurația d^2. Trecerea la d^4, prin popularea orbitalilor b_{2g} și b_{2u} cu doi electroni, va altera proprietățile catalitice, acești orbitali devenind cei mai ocupați din complex, fapt ce diminuează transferul electronilor în interiorul moleculei N_2 coordinate. La fel, într-un complex octaedric cu configurația d^4, în care un electron este propulsat pe un nivel energetic superior, datorită scindării cîmpului liganzilor, se ajunge la o micșorare a potențialelor de reducere dacă procesul devine bielectronic din mono-electronic. Într-un proces mono-electronic, transferul a doi electroni către molecula N_2 coordinată în complex este mai ușor pentru o configurație d^3 decît pentru una d^4, dacă potențialele de reducere ale M sînt egale.

În concluzie, configurația d^3 pentru un metal tranzițional imprimă proprietăți catalitice optime complexului pentru reducerea N_2 coordinat, în medii protice. Configurațiile $d^5 - d^{10}$ se pot dovedi adecvate pentru activarea dinitrogenului în medii aprotice, în care se includ agenți reducători puternici. Reducerea dinitrogenului coordinat poate avea loc prin protonarea acestuia, așa cum este cazul complecșilor W(0) și Mo(0), preparați în prealabil [20, 21].

II. SISTEME CARE FIXEAZĂ DINITROGENUL ÎN MEDII PROTICE

1. Nitrogenaza

După cum s-a arătat [5], în reducerea enzimatică a dinitrogenului, protonii apei iau parte la formarea amoniacului, care este primul produs detectabil. Intrucît în enzime există o zonă hidrofobică, desfășurarea procesului enzimatic de fixare a dinitrogenului într-adevăr în mediu protic trebuie privită cu circumspecție. Au fost elucidate [22, 23] diverse aspecte ale fixării biologice a dinitrogenului, structura și mecanismul de acțiune a nitrogenazei.

Un rol important îl are ATP care, prin hidroliză cuplată cu transferul de electroni de la agentul reducător către molecula de dinitrogen legată la centrul activ al enzimei, mărește substanțial potențialul de reducere al sistemului. Este esențial [24] faptul că atomii de fier în enzimă sînt legați între ei formînd un cluster capabil să transfere electroni către centrul activ. Chiar la presiuni mari de azot, radamentul reacției concurente de formare a H_2 nu scade sub 25%, astfel că doar 75% din electronii transferați de la agentul reducător se consumă pentru formarea NH_3 din N_2, în conformitate cu reacția:

$$N_2 + 8e^- + 8H^+ \longrightarrow 2NH_3 + H_2$$

Viteza de reducere a dinitrogenului este de aproximativ 0,1—1 moleculă N_2 pe un centru activ într-o secundă; energia de activare (raportată la procesul de transfer de electroni) este de 14 kcal, la temperaturi mai mari de 20°C.

Avîndu-se în vedere că [25] molibdenul în nitrogenază este înconjurat de atomi de sulf cu un atom de fier în vecinătate și că atomii de fier formează clusteri ce conțin sulf, se poate presupune că lanțul de transfer al electronilor, alcătuit din clusterii fier-sulf, are la capăt un atom de molibden legat de aceștia prin punți de sulf.

2. Modele anorganice ale nitrogenazei

a. *Sisteme de hidroxizi de metale tranziționale*

Descoperite în anul 1970 [2, 26—29] pe baza unor presupuneri asupra mecanismului de acțiune a nitrogenazei [13], sistemele de hidroxizi ai unor metale tranziționale reduc reproductibil azotul molecular în medii apoase, alcaline, la hidrazină și amoniac, cu randamente apreciabile.

O suspensie în apă—metanol proaspăt preparată, de hidroxizi de V(II) și Mg(II), obținută dintr-un amestec de soluții de Cl_2 și $MgCl_2$ prin coprecipitare cu hidroxid de potasiu, reduce azotul la hidrazină [27]. Reacția decurge cu viteze și cu randamente mari chiar la temperatura camerei sau mai scăzute, rezultînd hidrazină și amoniac (tabelul 1). În absența $Mg(OH)_2$ coprecipitat cu $V(OH)_2$, reacția decurge

Tabelul 1

REDUCEREA N_2 PE SISTEMUL $V(OH)^2$—$Mg(OH)_2$

Mg^{2+}/V^{2+}, mol/mol	T, °C	P_{N_2}, atm	Timp, min	Randament, %	
				N_2H_4	NH_3
20	−20	1	486	14,4	urme
6	−20	100	10	40	urme
6	−20	100	120	62	urme
20	+20	1	60	5	44

greu. În funcție de natura solventului, de temperatură, de presiune și de *p*H, prin reducerea dinitrogenului rezultă hidrazină sau amoniac, ca în reacțiile:

$$4V(OH)_2 + N_2 + 4H_2O \xrightarrow{Mg(OH)_2} 4V(OH)_3 + N_2H_4$$

$$6V(OH)_2 + N_2 + 6H_2O \xrightarrow{Mg(OH)_2} 6V(OH)_3 + 2NH_3$$

Mecanismul de reducere a azotului presupune activarea și reducerea N_2 în clusteri care conțin cel puțin patru ioni V^{2+}, la hidrazină, ca intermediar, care hidrolizează apoi la NH_3 [30]. Rezultatele obținute reflectă diferențe între mecanismele de formare a amoniacului la *p*H > 12 și la *p*H > 14. La *p*H 14,7 se formează, în principal, amoniac, ca rezultat al reducerii hidrazinei libere care apare în aceste condiții, ca produs intermediar. La *p*H > 12 amoniacul se obține direct din azot, fără formare intermediară de N_2H_4.

La *p*H 14,7 hidrazina și azotul concură pentru centrii activi ai hidroxidului de V(II) și, de aceea, la creșterea presiunii azotului, cea mai mare parte din centri servesc pentru transformarea N_2 în N_2H_4 și doar o mică parte pentru reducerea N_2H_4 la NH_3. La *p*H 12, la care nu se formează hidrazină, creșterea presiunii azotului duce doar la creșterea randamentului în amoniac către o valoare limită. S-a găsit că reacția de reducere a azotului, la valori ale pH-ului mai mici (10,8—14,7) nu depinde de concentrația bazei. Aceste date și alte dovezi experimentale duc la presupunerea că, la valori ale *p*H-ului mai mici de 14, intervine mecanismul formării amoniacului direct din N_2, fără N_2H_4 ca intermediar.

În intervalul de *p*H 12—14 există ambele mecanisme: formarea amoniacului din hidrazină ca intermediar și formarea directă din azot, în sfera de coordinare a V(II). Odată cu creșterea *p*H-ului, al doilea mecanism îl înlocuiește treptat pe primul.

Randamentul global în produși de reacție ($N_2H_4 + NH_3$) crește simbat cu valoarea *p*H-ului, fiind egal, la *p*H 14,7, cu 70%, raportat la V(II) prezent în sistem.

Cantitatea inițială de ioni V^{2+} și raportul molar $[Mg^{2+}]:[V^{2+}]$ în amestecul de reacție influențează activitatea sistemului și modificările sale în timp și hotărăsc asupra distribuției particulelor polinucleare (clusterilor) de V(II), care conțin un număr diferit de ioni V^{2+}. Dispersia finală provine din difuziunea ionilor V^{2+} în matricea de $Mg(OH)_2$, amorfă inițial. La rapoarte mai mari $[Mg^{2+}]:[V^{2+}]$ (concentrație mică a V^{2+}), crește fracțiunea de clusteri cu nuclee puține ($n < 4$) (n = cantitatea de ioni V^{2+} în hidroxidul polinuclear). La rapoarte mici $[Mg^{2+}]:[V^{2+}]$ (concentrație mare a ionilor V^{2+}), crește fracțiunea de clusteri cu mai multe nuclee ($n > 6$) și apare faza $V(OH)_2$, care nu reacționează cu N_2. Formarea hidrazinei decurge ca un proces tetra- sau hexaelectronic. Aceasta necesită participarea unor clusteri cu 4—6 nuclee care provin dintr-un raport optim $[Mg^{2+}]:[V^{2+}]$. Se obține un randament maxim în produși de reacție. Dispersia clusterilor după numărul de nuclee depinde și de concentrația bazei.

Formarea clusterilor cu șase sau mai mulți ioni V^{2+} în domeniul de *p*H 12 face ca, în aceste condiții, azotul să nu suprime complet reacția de formare a hidrogenului. Se poate presupune că se formează îndeosebi clusteri care conțin 8 ioni V^{2+}, din care 6 reacționează cu azotul, iar ceilalți 2 se oxidează la V^{2+} prin reacția cu apa:

$$8V(OH)_2 + N_2 + 8H_2O = 8V(OH)_3 + 2NH_3 + H_2$$

O astfel de stoechiometrie corespunde celei a reacției de reducere a azotului de către complecșii V(II) cu pirocatechină [31], unde se observă, de asemenea, degajarea a 25% hidrogen, raportat la V(II) inițial, în prezența azotului și a fixării biologice a azotului, fapt ce indică un mecanism analog al proceselor.

Influența alcoolilor asupra formării hidrazinei la diferite valori ale *p*H-ului rezultă din capacitatea diferită de deprotonare a moleculelor CH_3OH, C_2H_5OH și H_2O, în sfera de coordinare a vanadiului bivalent. În mod corespunzător, hidrazina se formează la *p*H ⩾ 12, 12,5 și, respectiv, 13,4. Deprotonarea moleculelor de alcool decurge mai ușor decît a moleculelor de apă și, prin urmare, pentru sfera de coordinare se poate scrie:

$$pK_{CH_3OH} < pK_{C_2H_5OH} < pK_{H_2O}$$

În domeniul valorilor mici ale *p*H-ului, în care există condiții pentru formarea combinațiilor polinucleare cu un număr mare de nuclee ($n > 6$), sarcina negativă a clusterului este insuficient de puternică drept reducător pentru formarea hidrazinei (potențialul de oxido-reducere al cuplului N_2/N_2H_4 este egal cu −0,36V la *p*H = 0) și azotul se reduce la amoniac (potențialul cuplului N_2/NH_3 este egal cu +0,1V, la *p*H = 0). La valori mai mari ale *p*H-ului se formează clusteri dublu deprotonați al căror potențial este suficient pentru reducerea azotului la hidrazină.

Deci, potențialul de oxido-reducere al sistemelor se modifică în salturi, odată cu modificarea *p*H-ului, pe seama formării particulelor încărcate negativ prin deprotonarea moleculelor de solvent în sfera de coordinare a combinației polinucleare a vanadiului (II). Rezultă că formarea intermediară a diiminei (N_2H_2) libere [6], este mai puțin favorabilă termodinamic decît formarea N_2H_4. Din compararea potențialelor redox ale cuplurilor N_2/N_2H_2, N_2/N_2H_4 și N_2/NH_3, egale cu −1,1, −0,36 și respectiv +0,1V, rezultă că pentru formarea N_2H_2 sînt necesari clusteri cu potențiale mai mari de −1,1V pentru deprotonare, adică clusteri cu cel puțin două molecule de solvent deprotonate, cu formarea $[V_n(OH)_{2n}(ROH)_{n-4}(RO)_4]^{4-}$ la concentrația $[KOH] \approx 10^2$ mol/l. În medii protice, asemenea condiții nu sînt realizabile.

Un efect analog se observă şi în sistemul de hidroxizi coprecipitaţi $Ti(OH)_3$ — $Mo(OH)_3$. Formarea NH_3 se observă încă din medii slab bazice, în timp ce hidrazina apare la *p*H mai mare de 12. Cercetarea reducerii hidrazinei în atmosferă de argon, în condiţii analoage, a arătat că viteza acestei reacţii, ca şi în sistemul $Mg(OH)_2$ — $V(OH)_2$, aproape că nu depinde de *p*H şi, de aceea, absenţa N_2H_4 la valori ale *p*H-ului mai mici de 12 nu se poate explica prin creşterea vitezei de desfăşurare a reacţiei reducerii sale, conform mecanismului de transformare $N_2 \rightarrow N_2H_4 \rightarrow NH_3$. În prezenţa CH_3OH, activitatea sistemelor este mult mai intensă comparativ cu sistemele apoase. Formarea hidrazinei şi amoniacului are loc la valori mai mici ale *p*H-ului, în prezenţa CH_3OH, la fel ca şi în sistemul $Mg(OH)_2$ — $V(OH)_2$.

Curbele cinetice ale transformării hidrazinei trec printr-un maxim care se atinge în primele minute ale reacţiei. La *p*H = 12,2 viteza de formare a amoniacului depinde linear de concentraţia curentă a hidrazinei, în intervalul de timp 1—20 min. La *p*H mai mic de 11, nu se observă hidrazină în sistem.

În sistemul $Mg(OH)_2$ — $Ti(OH)_3$ — $Mo(OH)_3$ se observă o creştere a proporţiei de amoniac în amestec, la creşterea raportului Mo/Ti de la 0,001 la 0,1 şi formarea NH_3 în medii slab alcaline. Prin urmare, randamentul şi proporţia produşilor de reacţie depind nu numai de *p*H, ci şi de cantitatea de Mo în amestecul de reacţie, fapt ce este legat de modificarea concentraţiei centrilor activi.

Randamentul în produşi de reacţie depinde de presiunea azotului. La Mo/Ti = 0,1, se observă o creştere simbată a randamentelor în N_2H_4 şi NH_3, cu creşterea presiunii azotului; la Mo/Ti = 0,001, randamentul în amoniac trece printr-un maxim, ca şi în cazul sistemului $Mg(OH)_2$ — $V(OH)_2$, la *p*H 14. De aici rezultă că la *p*H 14,2, în funcţie de cantitatea absolută de Mo din sistem, se modifică mecanismul reacţiei de reducere a azotului.

Spre deosebire de sistemele $Mg(OH)_2$ — $V(OH)_2$ şi $Ti(OH)_3$ — $Mo(OH)_3$ unde N_2H_4 este observată din primele momente ale reacţiei, în sistemul $Mg(OH)_2$ — $Ti(OH)_3$ — $Mo(OH)_3$, în domeniul de *p*H în care se formează numai amoniac, hidrazina nu se formează.

Influenţa metodei de preparare a hidroxidului de Ti şi Mo asupra activităţii sale sugerează că azotul este redus de amestecul de hidroxizi în reţeaua căruia sînt distribuiţi cationii Ti^{3+} şi Mo^{3+}. Nici unul din cei doi hidroxizi, singulari, nu reduc dinitrogenul. Creşterea cantităţii de azot redus de hidroxidul mixt cu creşterea conţinutului de Mo denotă formarea soluţiilor solide, în care Mo(III) se află în grupe de clusteri cu un număr divers de atomi de molibden şi nu sub formă de ioni izolaţi.

Modificarea cantităţii absolute şi relative de Mo influenţează distribuţia clusterilor în raport de numărul de ioni Mo^{3+}. Concentraţiile mari de Mo favorizează formarea clusterilor cu număr mare de atomi, reactivi în reducerea azotului. La concentraţii mici ale Mo, creşte numărul de clusteri cu nuclee puţine, conţinînd 2—4 atomi de Mo şi reprezentînd centrii activi pentru reacţia de reducere a dinitrogenului.

Fiecare cluster de Mo^{3+} este înconjurat cu ioni Ti^{3+}, de care este legat prin legături OH^-. Aceştia formează un tot unitar care reacţionează ca o unitate de sine stătătoare. În jurul fiecărui ion Mo^{3+} se află, în medie, 6 ioni Ti^{3+} sau, ţinînd cont de presupusele centre binucleare, de 12 atomi Ti(III), capabili să transfere electroni către molecula de azot legată în complex.

În tabelul 2 [4] sînt prezentate cîteva rezultate obţinute în sistemele $Ti(OH)_3$ — $Mo(OH)_3$ şi $Cr(OH)_3$ — $Mo(OH)_3$. Hidroxizii de Ti(III) şi Cr(III) sînt, practic, inactivi faţă de azot. Starea de oxidare a Mo(III) (configuraţie electronică d^3), a fost confirmată prin ESCA [32]. $Mo(OH)_3$, singur, nu reduce dinitrogenul ci doar prin acţiune combinată cu $Ti(OH)_3$ şi $Cr(OH)_3$ ca agenţi de reducere. Mg^{2+} activează sistemul $Ti(OH)_3$ — Mo(III) în mediu acid, la temperaturi ridicate (peste 80°C). Procesul este catalitic şi se obţin randamente corespunzătoare în N_2H_4 şi NH_3, în raport cu Mo(III), stoechiometria reacţiei pentru formarea N_2H_4 putînd fi descrisă astfel:

$$4Ti(OH)_3 + N_2 + H_2O \xrightarrow{Mo(III)} N_2H_4 + 4TiO_2$$

În absenţa dinitrogenului, sistemul produce dihidrogen din apă, reacţia decurgînd chiar fără Mo(III) şi fiind inhibată de $Mg(OH)_2$ coprecipitat cu $Ti(OH)_3$. Aceasta explică randamentele mari în N_2H_4 şi NH_3 în prezenţa $Mg(OH)_2$, deşi energia de activare pentru reducerea N_2 este mai mică în absenţa $Mg(OH)_2$ (7 kcal/mol) decît în prezenţa sa (13 kcal/mol^{-1}). Măsurătorile de conductibilitate electrică a sistemului concordă cu rezultatele menţionate [32—35] şi corespund caracterului semiconductor al $Ti(OH)_3$, des-

Tabelul 2

REZULTATE ALE REDUCERII N_2 ÎN SISTEMELE $Ti(OH)_3$—Mo(III) şi $Cr(OH)_3$—Mo(III)

Mo/Red	P_{N_2}, atm	T, °C	Timp, min	N_2H_4/Mo
Red = $Ti(OH)_3$	Mediu: $CH_3OH + H_2O$	(raport molar 6,5:1)		KOH = 1M
$2,0 \times 10^{-5}$	100	85	15	87,5
$2,7 \times 10^{-4}$	120	95	15	46,2
1×10^{-2}	100	85	10	2
Red = $Cr(OH)_2$	Mediu: $CH_3OH + H_2O$	(raport molar 5,5:1),		KOH = 0,4M
1×10^{-3}	40	90	15	0,8
1×10^{3}	40	24	180	0,35

creşterii acestui caracter şi efectului catalitic la creşterea concentraţiei Mo în hidroxid, precum şi valorilor energiilor de activare pentru reducerea N_2 la creşterea temperaturii.

Din studii cu raze X ale comportării sistemelor cu Mo(III) în prezenţa CO [36, 37] a rezultat că sistemul de hidroxizi activ în fixarea dinitrogenului are o structură polimerică corespunzătoare unor lanţuri de clusteri. Au fost găsite şi unele similitudini între fixarea azotului în sistemul $Ti(OH)_4$ — $Mo(OH)_3$ şi fixarea biologică a N_2, privind rolul ATP [38, 39] şi al agentului reducător [40].

b. *Amalgame ale metalelor alcaline*

S-a presupus [41] că, dacă transferul electronului către molecula de dinitrogen activată are loc prin reţeaua hidroxidului de titan, atunci prezenţa simultană a unui reducător mai puternic (de exmplu, amalgame de Na, K sau Zn) ar trebui să ducă la transformarea sistemului $Ti(OH)_3$ — Mo(III) într-un sistem catalitic pentru reducerea dinitrogenului şi să crească activitatea acestuia.

Din măsurători cu hidrazină marcată $^{15}N_2H_4$ [42] a rezultat că există, probabil, două tipuri de centri activi şi, în consecinţă, două mecanisme de reacţie. Pe un tip de centru, dinitrogenul este redus la hidrazină, iar pe celălalt tip de centru, are loc reducerea directă a azotului la amoniac, fără eliberare de hidrazină din sfera de coordinare a complexului catalitic.

Reducerea N_2 poate decurge şi fără participarea $Ti(OH)_3$, prin contactul direct dintre amalgamul de metal alcalin, complexul de Mo(III) şi dinitrogen [36, 43]. Produsul de reacţie a fost hidrazina. Reacţia a fost realizată cu concentraţii foarte mici de Mo(III) (10^{-5} — 10^{-7} M) deoarece, la concentraţii mai mari, formarea catalitică a dihidrogenului decurge foarte rapid.

c. *Procedee electrochimice de reducere a dinitrogenului*

Cantităţi considerabile de hidrazină şi amoniac au fost obţinute în sistemul Na(Hg) — $Ti(OH)_3$ — Mo(III cu amalgamul preparat prin electroliza unei suspensii alcool—apoase de $Ti(OH)_3$ — $Mo(OH)_3$, pe un catod de mercur, la temperatura camerei [41, 44].

În soluţii omogene apoase ale complecşilor de Mo, prin reducerea electrochimică a N_2 pe un catod de mercur [45], au fost obţinute doar cantităţi mici de N_2H_4. Cu metilaţi de Ti(III) şi Mo(III) în alcool metilic au fost obţinute cantităţi apreciabile şi reproductibile de hidrazină în timpul electrolizei, folosind un catod de mercur cu potenţial controlat a cărui valoare este mai mică decît valoarea potenţialului necesar pentru formarea amalgamului [46].

Activitatea unui astfel de sistem este dovedită şi de faptul că acesta reduce uşor acetilena la etilenă şi etan [47—50].

d. *Sisteme de complecşi ai V(II) cu catechină*

S-a arătat că dinitrogenul este redus de hidroxizi de $V(OH)_2$ — $Mg(OH)_2$ coprecipitaţi [27, 29, 51—67]. În afară de sistemele de hidroxizi de Ti(III) - Mo(III) descrise anterior, se ştie [60] că suspensiile de $Fe(OH)_2$ se descompun, în anumite condiţii, cu degajare de H_2. S-a arătat [61] că aceasta se datoreşte faptului că $Fe(OH)_2$ se poate disproporţiona în Fe(0) şi hidroxid mixt de Fe(II) — Fe(III). Fe(0) reacţionează cu protonii mediului şi produce H_2, dar este reactiv şi pentru a se combina cu N_2 şi a produce NH_3 şi urme de N_2H_4. Disproporţionarea $Fe(OH)_2$ este accelerată de lumină. Rezultatele lucrării au fost considerate eronate [62], argumentîndu-se că potenţialele termodinamice ale $Fe(OH)_2$ şi Fe(0) sînt insuficiente pentru a reduce N_2. Însă, în acest fel, se ignoră cunoscuta dependenţă a potenţialelor termodinamice de gradul de dispersie. Generat în sistemul $Fe(OH)_3$, Fe(0) este, iniţial, atomic şi, prin urmare, suficient de reactiv. Reacţiile fierului atomic şi ale agregatelor cu masă moleculară mică ale acestuia confirmă reactivitatea antemenţionată. Conform altor lucrări [63, 64], o specie „Fe_2" reacţionează cu N_2 într-o matrice de N_2 solidificat pentru a forma nitruri. Este posibil ca şi alte metale generate într-o formă suficient de dispersată să reacţioneze cu dinitrogenul, suspendate chiar în medii protice. În anul 1972 şi în anii următori, s-a arătat că dinitrogenul poate fi redus cu randamente bune la amoniu, în soluţii omogene, apoase şi alcoolice, de complecşi ai V(II) cu catechină şi cu alţi cîţiva dioli aromatici [68—70]. Cu catechină, în medii apoase, reacţia decurge în domeniul de pH 8,5 — 13,5, randamentul maxim fiind observat la $p\mathrm{H} \approx 10$. Reducerea are loc la temperatura camerei şi la temperaturi mai joase. În soluţii metanolice, la presiune atmosferică, randamentul în NH_3 atinge 60% în raport cu consumul de V(II), pe cînd, în soluţii apoase sînt necesare presiuni mari pentru asemenea performanţe. În absenţa dinitrogenului, are loc o reacţie de oxidare a V(II) de către solvent, cu degajare de H_2. În cel mai bun caz, 75% din agentul reducător se consumă pentru obţinerea amoniacului, iar restul pentru formarea concurentă a hidrogenului. Stoechiometria reacţiei corespunde următoarei ecuaţii, asemănătoare cu fixarea biologică a azotului:

$$8V^{2+} + N_2 + 8H_2O \longrightarrow 8V^{3+} + 2NH_3 + H_2 + 8OH^-$$

Studiile cinetice [71] asupra oxidării complexului de V(II)-catechină într-o atmosferă de dinitrogen au arătat că ecuaţia de viteză este de forma:

$$-d[\mathrm{V(II)}]/dt = k_1[\mathrm{V(II)}]^2N_2 + k_2[\mathrm{V(II)}]^{1/2}$$

Primul termen se referă la reducerea dinitrogenului la amoniac şi al doilea, la reacţia paralelă şi independentă de eliberare a H_2 din protonii solventului. Dacă reducerea dinitrogenului este oprită brusc în stadiul său iniţial, prin adăugarea unui exces de acid sau de oxidant ($VOSO_4$), apare o cantitate mică de hidrazină, fapt ce confirmă formarea sa ca intermediar [72]. Hidrazina nu părăseşte sfera de coordinare a V(II), ca şi în cazul nitrogenazei [73].

Natura complexului stării de tranziţie este relevată de datele obţinute cu alţi liganzi decît catechina [74]. Termenul de ordinul doi în vanadiu, pentru reducerea N_2, şi de ordinul 0,5, pentru formarea dihidrogenului, sînt indicaţii pentru o structură polinucleară a stării de tranziţie în timpul reducerii dinitrogenului.

Fenolii care conţin două grupe OH— în orto (nu însă şi SH—), pirogalolul sau acidul galic formează

complecşi cu V(II) capabili să reducă dinitrogenul la valori mai mari ale *p*H-ului (≥ 13). Complexul cu acid protocatechinic este inactiv faţă de N_2.

Toate aceste date ca şi domeniul îngust de *p*H în care complecşii V(II) cu catechină formează NH_3 (*p*H 8,5—13,5) din N_2 relevă necesitatea prezenţei unor anumite tipuri de complecşi în formă asociată.

Concluzii asupra fixării reductive, abiotice a azotului

Necesităţile tot mai mari de alimente ale omenirii sînt legate de creşterea corespunzătoare a producţiei agricole, creştere dependentă, într-o mare măsură, de îngrăşămintele cu azot.

Fabricarea acestora prin procedeul clasic, Haber-Bosch, presupune folosirea unor cantităţi enorme de metan sau alte hidrocarburi, ca sursă de hidrogen, şi mari cheltuieli de energie. Este ştiut faptul că rezervele de hidrocarburi ale Terrei sînt limitate şi se impune o cît mai raţională utilizare a acestora.

Astfel, se impune găsirea unor tehnologii noi, complet diferite de cele existente, funcţionale într-un eventual mare impas energetic şi de materii prime.

Bibliografie

1. SHILOV, A. E., Uspekhi Khim., **43**, 1974, p. 863.
2. * * * ,,Biological Aspects of Inorganic Chemistry", editor Dolphin, D. Ed. Wiley, New York, 1977.
3. * * * ,,Recent Developments in Nitrogen Fixation", ed. NEWTON, W., POSTGATE, J. R. şi RODRIGUEZ-BARRVECO, C., Academic Press, New York, 1977.
4. * * * ,,New Trends in the Chemistry of Nitrogen Fixation" ed. CHATT, J., DA CAMARA PINA, L. M. şi RICHARDS, R. L., Academic Press, London, 1980.
5. STRĂJESCU, M., JELERIU, S., VOLOSNIC, M., MĂRGINEANU, F. şi VICOL, M., Rev. Chim. (Bucureşti), **34**, nr. 3, 1983, p. 264.
6. ZONES, S. I., VICKREY, T. M., PALMER, J. G. şi SCHRAUZER, G. N., J. Amer. Chem. Soc., **98**, 1976, p. 7289.
7. ZONES, S. I., PALMER, M. R., PALMER, J. G., DOEMENY, J. M. şi SCHRAUZER, G. N., J. Amer. Chem. Soc., **100**, 1978, p. 2113.
8. STRĂJESCU, M., JELERIU, S., VOLOSNIC, M., MĂRGINEANU, F. si VICOL, M., Rev. Chim. (Bucureşti), **35**, nr. 1, 1984, p. 59.
9. STRĂJESCU, M., JELERIU, S., MĂRGINEANU, F., VOLOSNIC, M. şI VICOL, M., Rev. Chim. (Bucuresti), **35**, nr. 3, 1984, p. 260.
10. BURNS, R. C. şi HARDY, R. W. F., Molecular Biology, Biochemistry and Biophysics, **21**, 1975.
11. VOLPIN, M. E. şi ŞUR, V. B., Doklady Akad. Nauk S.S.S.R, **156**, 1964, p. 1102.
12. ALLEN, A. D. şi SENOFF, C. V., Chem. Commun., 1965, p. 621.
13. BOROD'KO, YU. G. şi SHILOV, A. E., Uspekhi Khim., **38**, 1969, p. 761.
14. KRÜGER, C. şi TSAY, Y-H., Angew. Chem., **85**, 1973, p. 1051.
15. JONAS, K., BRAUER, D. J., KRÜGER, C., ROBERTS, P.J. şi TSAI, Y-H., J. Amer. Chem. Soc., **98**, 1976, p. 74.
16. TREIFEL, I. M., FLOOD, M. T., MARSH, R. E. şi GRAY, H. B., J. Amer. Chem. Soc., **91**, 1969, p. 6512.
17. CHATT, J. şi LEIGH, G. J., Chem. Soc. Rev., **1**, 1972, p. 121.
18. TEUBEN, J. H. şi DE LIEF DE MEIJER, H. J., Rec. Traw. Chim. **90**, 1971, p. 360.
19. MANRIQUEZ, J. M., SANNER, R. D., MARSH, R. E. şi BERAWC, J.E., J. Amer. Chem. Soc., **98**, 1976, p. 3042.
20. CHATT, J., DILWORTH, J. R. şi RICHARDS, R. L., Chem. Rev., **78**, 1978, p. 589.
21. CHATT, J., J. Organometallic Chem., **100**, 1975, p. 17.
22. HARDY, R. W. F., BURNS, R. C. şi PARSHALL, G. W., Adv. Chem. Ser., **100**, 1971, p. 219.
23. LIKHTENSHTEIN, G. I., GVOZDEV, R. I., LEVCHENKO, L. A. şi SYRTSOVA, L. A., Izvest. Akad. Nauk SSSR, Ser. Biol., **1978**, p. 165.
24. GVOZDEV, R. I., SADKOV, A. P., KOTELNIKOV, A. I., şi LIKHTENSHTEIN, G. I., Izvest. Akad. Nauk SSSR, Ser. Biol., **1973**, p. 488.
25. CRAMER, S. P., HODGSON, K. O., GILLUM, W. O. şi MORTENSON, L. E., J. Amer. Chem. Soc., **100**, 1978, p. 3398.
26. DENISOV, N. T., ŞUVALOV, V. F., ŞUVALOVA, N. I., SHILOVA, A. K. şi SHILOV, A. E., Kinet. Katal., **11**, 1970, p. 813.
27. DENISOV, N. T., EFIMOV, O. N., ŞUVALOVA, N. I., SHILOVA, A. K., şi SHILOV, A. E., Zhur. Fiz. Khim., **44**, 1970, p. 2694.
28. DENISOV, N. T., ŞUVALOV, V. F., ŞUVALOVA, N. I., SHILOVA, A. K. şi SHILOV, A. E., Doklady Akad. Nauk S.S.S.R., **165**, 1970, p. 879.
29. SHILOV, A. E., DENISOV, N. T., EFIMOV, O. N., ŞUVALOV, V. F., ŞUVALOVA, N. I. şi SAILOVA, A. K., Nature (London), **231**, 1971, p. 460.
30. DENISOV, N. T., OVCHARENKO, A. G., ZVIRIN, V. G., SHILOV, A. E. şi ŞUVALOVA, N. I., Nouveau J. Chim., **3**, 1979, 403.
31. BORODKO, Y. G., IVLEVA, I. N., KACHAPINA, L. M., SALIENILO, S. I., SHILOVA, A. K. şi SHILOV, A. E., J. C.S. Chem. Commun., 1972, p. 1178.
32. BORODKO, YU. G., DENISOV, N. T., IOFFE, M. S., KOROSTELEVA, A. I. şi MORAVSKAJA, T. M., Doklady Akad. Nauk S.S.S.R., **238**, 1978, p. 596.
33. DENISOV, N. T., SHILOV, A. E., AHUVALOVA, N. I. şi PANOVA, T. P., React. Kinet. Catal. Lett., **2**, 1975, p. 237.
34. DENISOV, N. T., KOROSTELEVA, A. I., MOROZOV, YU. I. şi KOBELEVA, S. I., Kinet. Katal., **18**, 1977, p. 758.
35. DENISOV, N. T. şi ŞUVALOVA, N. I., React. Kinet. Catal. Let., **5**, 1976, p. 431.
36. SHILOV, A. E. SHILOVA, A. K. şi VORONTSOVA, T. A., React Kinet. Catal. Lett., **3**, 1975, p. 143.
37. BAZHENOVA, T. A., IOFFE, M. S., KACHAPINA, L. M., LOBKOVSKAYA, R. M., SHIVAEVA, R. P., SHILOV, A. E. şi SHILOVA, A. LK., Zhur. Strukt. Khim., **19**, 1978, p. 1047.
38. ABALYAEVA, V. E., DENISOV, N. T., KHIDEKEL, M. L. şi SHILOV, A. E., Izvest. Akad. Nauk SSSR, Ser. Khim., 1974, p. 196.
39. ABALYAEVA, V. E., DENISOV, N. T., KHIDEKEL, M. L. şi SHILOV, A. E., Izvest. Akad. Nauk SSSR, Ser. Khim., 1975, p. 2638.
40. OVCHARENKO, A. G., SHILOV, A. E. şi NIKONOVA, L. A., Izvest. Akad. Nauk SSSR, Ser. Khim., p. 1975, p. 534.
41. NIKOLAEVA, G. V., EFIMOV, O. N., BRIKENSHTEIN, A. A. şi DENISOV, N. T., Zhur. Fiz. Khim., **50**, 1976, p. 3030.
42. NIKOLAEVA, G. V., EFIMOV, O. N., BRIKENSHTEIN, A.A. şi SHILOV, A. E., React. Kinet. Catal. Lett., **6**, 1977, p. 349.
43. DIDENKO, L. P., OVCHARENKO, A. G., SHILOV, A. E. şi SHILOVA, A. K., Kinet. Katal., **18**, 1977, p. 1078.
44. EFIMOV, O. N., TSAREV, V. N. şi BRIKENSTEIN, A. A., Zhur. Fiz. Khim., **51**, 1977, p. 1200.
45. ZUEVA, A. E., EFIMOV, O. N, STIRKAS, A. D. şi SHILOV, A. E., Zhur Fiz. Khim., **46**, 1977, p. 760.
46. KULAKOVSKAYA, S. I., SHILOV, A. E. şi EFIMOV, O. N., Kinet. Katal., **18**, 1977, p. 1045.
47. ICHIKAWA, M. şi MESTTSUKA, S., J. Amer. Chem. Soc., **95**, 1973, p. 3411.
48. LEDWITH, D. A. şi SCHULTZ, F. A., J. Amer. Chem. Soc., **97**, 1975, p. 6591.
49. EFIMOV, O. N., ZUEVA, A. F., PETROVA, G. N. şi SHILOV, A. E., Koord. Khim., **2**, 1976, p. 62.
50. PETROVA, G. N., ZUEVA, A. F., EFIMOV, O. N. şi STRELETS, V. V., Zhur. Fiz. Khim., **1**, 1978, p. 3155.
51. DENISOV, N. T., RUDSHTEIN, E. I., ŞUVALOVA, N. I. şi SHILOV, A. E., Doklady Akad. Nauk. S.S.S.R., **202**, 1972, p. 263.
52. NIKONIVA, L. A., ISAEVA, S. A., PERSIKOVA, N. I. şi SAILOV, A.E., Kinet. Katal., **18**, 1977, p. 1606.
53. DENISOV, N. T.., ŞUVALOVA, N. I. şi SHILOV, A.E., Kinet. Katal., **14**, 1973, p. 1325.
54. DENISOV, N. T., ŞUVALOVA, N. I., IVLEVA, I. N. şi SHILOV, A.E. Zhur, Fiz. Khim., **48**, 1974, p. 2238.
55. ZONES, Z. I., VICKERY, T. M., PALMER, J. G. şi SCHRAUZER, G. N., J. Amer. Chem. Soc., **98**, 1976, p. 7289.
56. ZONES, Z. I., PALMER, M. R., PALMER, J. G., DOEMENY, J. M., SCHRAUZER, G. N. şi SCHLESINGER, G., Amer. Chem. Soc., **92**, 1970, p. 1808.
57. DENISOV, N. T., OVCHARENKO, A. G., SVIRIN, V. G., SHILOV, A. E., şi ŞUVALOVA, N. I., Nouveau J. Chim., **13**, 1979, p. 403.
58. VORONTSOVA, T. A. şi SHILOV, A. E., Kinet. Katal., **14**, 1326.
59. CHATT, J., PEARMAN, A. J. şi RICHARDS, R. L., J. C.S. (Dalton), 1977, p. 1853.
60. SCHIKORR, G., Z. Elektrochem., **35**, 1929, p. 65.
61. SCHRAUZER, G. N. şi GUTH, T. D., J. Amer. Chem. Soc., **98**, 1976, p. 3508.
62. DENISOV, N. T., ZUEVA, A. F. şi SHILOVA, A. K., Kinet. Katal., **19**, 1977 p. 267.
63. BARRETT, P. H. şi MONTANO, P. A., J.C.S., (Faraday), **2**, 1971, p. 72, 378.
64. BARRETT, P. H., PASTERNAK, M. şi PEARSON, R. G., J. Amer Chem. Soc., **101**, 1979, p. 222.
65. HARDY, R. W. F., BOTTOLOMLEY, F. şi BURNS, R. C. ,,A Treatise on Dinitrogen Fixation", Ed. Wiley, New York, 1979.
66. SCHRAUZER, G. N., Angew. Chem. (Internat. Edn. Engl.), **14**, 1975, p. 514.
67. SHILOV, E. şi SHILOVA, A. K., Zhur. Fiz. Khim., **44**, 1970, p. 288.
68. NIKONOVA, L. A. OVCHARENKO, A. G., EFIMOV, O. N., AVILOV, V. A. şi SHILOV, A. E., Kinet. Katal. 1972, **13**, 1602.
69. NIKONOVA, L.A., PERSHIKOVA, N. I., BODEYKO, M. V., OLEINIK, G. L., SOKOLOV, D. N. şi SHILOV, A. E., Doklady Akad. Nauk S.S.S.R., 1974, **216**, 140.
70. NIKONOVA, A., ISAEVA, S. A., PERSHIKOVA, N. I. şi SHILOV, A.E., J. Mol. Catal., 1975/76, **1**, 367.
71. LUNEVA, N. P., NIKONOVA, L. A. şi SHILOV, A. E., React. Kinet. Catal. Lett., **5**, 1976, 149.
72. LUNEVA, N. P., NIKONOVA, L. A. şi SHILOV, A. E., Kinet. Katal., 1977, **18**, 254.
73. THORNELEY, R. N. F., EADY, R. P. şi LOWE, D. J., Nature (London), **272**, 1978, p. 557.
74. ISAEVA, S. A. şi NIKONOVA, L. A., Izvest. Akad. Nauk S.S.S.R., Ser. Khim., 1977, p. 1968.

Intrat în redacţie: 24.VII.1984

noutăți pe meridiane

conjunctură economică

Evoluția producției și consumului mondial de roci fosfatice și de îngrășăminte fosfatice

Deși producția mondială de roci fosfatice a atins în anul 1983 136,7 mil. t, marcînd o creștere de 10,7% (respectiv, 13,2 mil. t față de anul 1982) ea a fost cu 1,7% sub nivelul atins în anul 1981. Aparent, consumul mondial de roci fosfatice a crescut în anul 1983 cu 15,9 mil. t atingînd 139,4 mil. t, ceea ce reprezintă o creștere de 12,9%, dar circa 2,9 mil. t. au fost prelucrate de la producători din stoc.

În S.U.A., în anul 1983, deși producția de roci fosfatice a crescut în comparație cu anul 1982 cu 13,8%, atingînd 5,2 mil. t, ea a rămas cu 22% mai mică decît în anul 1980. În această situație ponderea producției de roci fosfatice a scăzut de la 38,6% din producția mondială în 1981, la 31,3% în anul 1983.

Producția de roci fosfatice din Africa a crescut în anul 1983 cu 3,9 mil. t, respectiv, cu 12,8% față de 1982. Aproape jumătate din sporul de producție a fost realizat în Maroc, a cărui producție de roci fosfatice a depășit în anul 1983, pentru prima dată, 20 mil. t. Producția de roci fosfatice a Tunisiei a înregistrat în anul 1983 un salt important (43% față de 1982) atingînd, pentru prima dată, peste 6 mil. t.

Consumul de roci fosfatice al Africii se menține, ca pondere, constant, și anume, 9% din consumul mondial. Țările socialiste din Europa au înregistrat o creștere de 25,2% față de anul 1982, iar țările vest-europene, o creștere a consumului de 15%.

În Asia, consumul de roci fosfatice a depășit în 1983 producția de roci fosfatice de pe acest continent. Producția de roci fosfatice a R. P. Chineză reprezintă 55% din producția totală a Asiei, iar consumul, 53% din consumul total al Asiei.

Evoluția producției și a consumului mondial de roci fosfatice în mii. t și de îngrășăminte fosfatice în mii. t P_2O_5 sînt indicate în tabelul 1.

Din examinarea acestui tabel, rezultă că, pe zone geografice, balanțele de producție-consum sînt echilibrate numai în Europa de Răsărit. În restul zonelor geografice, există o producție excedentară ce se exportă (America de Nord și Africa) sau o producție insuficientă pentru acoperirea consumului recurgîndu-se la import (Europa de Vest, America Centrală, America de Sud, Asia și Oceania).

În toate zonele geografice, cu excepția Americii Centrale, a Americii de Sud și a Africii și Oceaniei, în anul 1983/84 se remarcă o creștere a consumului de îngrășăminte fosfatice în comparație cu anul 1981/82.

În ceea ce privește consumul de roci fosfatice, se observă în anul 1983 o creștere față de anul 1981, cu excepția Americii de Nord.

Phosph 8 Potas. 135/1985

M.L.

Evoluția producției și consumului mondial de îngrășăminte potasice

Din datele preliminare cu privire la producția și consumul mondial de îngrășăminte potasice din anul 1983/84, a rezultat că ambele au crescut în comparație cu anul 1982/83, și anume, producția mondială cu 13,9%, iar consumul mondial cu 13,1%. Majoritatea producătorilor de îngrășăminte potasice au obținut în anul 1983/84 sporuri importante de producție. Astfel, în Canada, producția de îngrășăminte potasice a crescut cu 33% iar în Uniunea Sovietică, cu 15%. Cu toate aceste sporuri, producția Canadei a fost mai mică cu 2,5% față de anul 1980/81.

În ceea ce privește producția de săruri de potasiu vest-europeană, deși în anul 1983/84 a marcat o creștere de 8,7% față de anul 1982/83, ea a fost cu 8,8% mai mică decît anul 1980/81.

Consumul de săruri de potasiu în vestul Europei a crescut în 1983/84 cu 2,3%, față de anul anterior, dar datorită faptului că acest indice este cu mult sub indicele mediu mondial (13,1%) ponderea consumului de îngrășăminte potasice în Europa de Vest a scăzut de la 22,8% din consumul mondial în anul 1982/83, la 20,6%, în 1983/84.

Țările socialiste est-europene au înregistrat în anul 1983/84 o creștere importantă a consumului (16,3%) astfel încît ponderea consumului acestor țări în consumul mondial a crescut de la 36,3% în 1982/83, la 37,4% în 1983/84.

Consumul de săruri de potasiu al Americii de Nord, deși a marcat în anul 1983/84 o creștere de 20,8%, este sub cel atins în anul 1980/81 cu 7,3%.

Producția de săruri de potasiu în S.U.A. a scăzut în anul 1983/84 cu 10,4%.

În Asia, unde producția de săruri de potasiu a crescut în anul 1983/84 cu 16,2%, mai ales datorită unor noi exploatări în Iordania, consumul a crescut cu 20,9% în comparație cu anul 1982/83. Creșterea consumului de săruri de potasiu din Asia se datorește, în principal, creșterii consumului din R. P. Chineză, unde acesta a crescut în 1983/84 cu 78%, în comparație cu 1982/83.

În America de Sud, datorită recesiunii economice, consumul de săruri de potasiu a scăzut în anul 1983/84 cu 13,6%, iar în Africa, cu 7% față de anul 1982/83.

Tabelul 1

	Roci fosfatice				Îngrășăminte fosfatice			
	1981		1983		1981/82		1983/84	
	producție	consum	producție	consum	producție	consum	producție	consum
Total mondial, din care:	139 015	127 495	136 685	139 432	31 063	30 844	33 767	33 013
Europa de Vest	368	20 848	554	20 949	5 336	5 534	5 430	5 839
Europa de Răsărit	29 720	31 370	28 500	35 091	9 462	9 201	9 949	9 818
America de Nord	53 628	38 210	42 573	37 592	6 932	4 917	8 422	5 229
America Centrală	262	1 441	436	1 578	252	545	276	571
America de Sud	2 790	3 096	3 229	3 448	1 287	1 599	1 141	1 338
Africa	33 486	10 263	34 158	12 601	1 406	1 547	1 662	1 102
Asia	21 262	19 396	23 529	25 166	5 224	6 606	5 919	8 019
Oceania	1 504	2 872	1 705	3 007	1 133	1 185	968	1 097

În America Centrală, deşi consumul de săruri de potasiu a marcat o creştere de 14,7% faţă de anul 1982/83, el se află sub nivelul atins în anul 1980/81.

În tabelul 1 se indică în mii. t K_2O evoluţia consumului şi producţiei de îngrăşăminte potasice.

Tabelul 1

	1981/82		1983/84	
	producţie	consum	producţie	consum
Total mondial din care:	25 921	23 673	27 841	25 472
Europa de Vest	5 136	4 970	5 352	5 291
Europa de Răsărit	11 909	8 527	12 725	9 552
America de Nord	8 006	5 458	8 625	5 655
America Centrală	—	398	—	406
America de Sud	14	903	—	892
Asia	856	2 751	1 136	3 044
Africa	—	411	—	372
Oceania	—	255	—	260

Din acest tabel rezultă că, în comparaţie cu anul 1981/82, consumul de săruri de potasiu a înregistrat creşteri în toate zonele geografice, cu excepţia Africii.

Phosph & Potas. 135/1985

M.L.

Tendinţa de creştere a producţiei de metanol, în perspectivă

Din lucrările unui simpozion axat pe evoluţia în perspectivă a producţiei şi consumului de metanol, ţinut la sfîrşitul anului trecut la Bruxelles, a rezultat că pînă la sfîrşitul acestui deceniu producţia de metanol va spori pe plan mondial cu circa 25%, consumul va creşte în mod corespunzător, iar indicele de utilizare a capacităţilor de producţie se va îmbunătăţi.

Din lucrările prezentate, a rezultat că în următorii ani ţările vest-europene vor recurge la importuri masive de metanol pentru acoperirea necesarului mereu în creştere.

În anul 1984, ţările scandinave, care nu produc metanol, au recurs la un import de circa 233 000 t, Europa de Nord-Vest, care a produs 2 424 000 t metanol, a consumat 3 073 000 t metanol, recurgînd la un import de circa 649 000 t, iar ţările mediteraneene, a căror producţie a atins numai 90 000 t au consumat 492 000 t, acoperîndu-şi necesarul cu un import de circa 402 000 t, aşa încît la un consum total al ţărilor vest-europene de circa 3 798 000 şi la o producţie totală de 2 514 000 t, s-a recurs la un import total de circa 1 284 000 t. Din alte studii prezentate cu prilejul aceluiaşi simpozion a rezultat că în anul 1984 importul total al ţărilor vest-europene ar fi atins 1,4 mil. t, iar pentru anul 1985 se estimează că acesta a depăşit 1,5 mil. t.

Ţările exportatoare de metanol, în ipoteza funcţionării instalaţiilor la capacitate maximă, pot oferi în acest an ţărilor vest-europene circa 2,5 mil. t metanol.

Pe plan mondial, se apreciază că în acest an, la o capacitate totală de producţie de 19 892 000 t metanol, consumul mondial de metanol va atinge 14 546 000 t, ceea ce reprezintă un indice de utilizare al capacităţilor de producţie de 73%. În perspectivă, însă, situaţia se va ameliora, treptat.

Astfel, în anul 1986, capacitatea mondială de producţie a metanolului este estimată la 20 394 000 t, iar consumul mondial la 15 224 000 t, ceea ce reprezintă un indice de utilizare de 75%, iar în anul 1987, cînd se întrevede menţinerea capacităţilor mondiale de producţie a metanolului, consumul mondial este estimat la 16 010 000 t, ceea ce reprezintă un indice mediu de utilizare al capacităţilor de producţie de 79%.

În ceea ce priveşte consumul mondial de metanol, prognozele sînt întocmite în două variante, şi anume:

— varianta *a*, în care consumul mondial de metanol în perioada 1987—1990 va spori cu numai 5% anual şi

— varianta *b*, în care consumul mondial de metanol va spori în aceeaşi perioadă, cu 10% anual.

Capacitatea mondială de producţie a metanolului, estimată pentru anul 1990, pe baza investiţiilor preconizate a se realiza pînă atunci, la 23 000 000 t, va prezenta în cazul variantei *a* un indice de utilizare de 81% (la un consum de 18 534 000 t) şi un indice de utilizare de 93%, în cazul variantei *b* (la un consum de 21 309 000 t).

În anul 1984, situaţia capacităţilor de producţie de metanol pe zone geografice a fost următoarea:

În America de Nord, capacitatea de producţie totală în funcţiune a fost de numai 5 284 000 t, ca urmare a închiderii şi dezafectării în anii 1982—1984 a unor instalaţii de metanol cu o capacitate totală de producţie de 2 497 000 t. În perspectiva imediată nu se prevăd a fi construite noi capacităţi de producţie.

În Europa de Vest, capacitatea de producţie totală a instalaţiilor de metanol în funcţiune în anul 1984 a fost de numai 2 789 000 t, ca urmare a închiderii în anii 1982—1984 a unor instalaţii de metanol cu o capacitate totală de producţie de 450 000 t/an. Ca şi în America de Nord, nu se află în construcţie nici o instalaţie şi nici nu se prevede a se construi vreuna pînă la sfîrşitul acestui deceniu.

În America de Sud, capacitatea de producţie existentă în anul 1984 a atins 598 000 t/an; în prezent, nu se află în investiţie nici o capacitate nouă, dar, în perspectivă, se prevăd mai multe instalaţii cu o capacitate totală de 2 565 000 t/an.

În Orientul Extrem şi în Asia, capacitatea de producţie totală în funcţiune existentă în 1984 a atins 1 717 000 t, iar în construcţie se aflau numeroase instalaţii cu o capacitate de producţie totală de 2 040 000 t/an.

Trebuie menţionat că în această zonă geografică au fost dezafectate din lipsă de eficienţă economică, în anii 1982—1984, instalaţii de metanol cu o capacitate totală de 1 051 000 t. Pînă la sfîrşitul acestui deceniu, în această zonă geografică se prevăd a fi realizate noi instalaţii de metanol cu o capacitate totală de producţie de 452 000 t/an.

În ţările Orientului Mijlociu şi în Africa, capacitatea totală de producţie de metanol în anul 1984 a atins 1 721 000 t, iar în construcţie se aflau instalaţii cu o capacitate totală de 660 000 t.

În ţările din răsăritul Europei, capacitatea totală de producţie a metanolului în anul 1984 a atins 3 455 000 t iar în curs de construcţie se aflau noi instalaţii cu o capacitate totală de 1 685 000 t/an.

În comerţul mondial, metanolul ocupă un loc tot mai important. Canada, de pildă exportă importante cantităţi de metanol în Japonia, Asia şi Europa de Vest iar S.U.A., al cărei consum este estimat în acest an la 3,9 mil. t importă circa 1,2 mil. t din Trinidad.

În măsura în care preţurile metanolului vor creşte pe piaţa mondială, este posibil ca, în S.U.A., unele din instalaţiile închise cu numai 2—3 ani în urmă să fie repuse în funcţiune, dar orice excedent de metanol riscă să exercite presiuni asupra preţului acestuia.

Pe piaţa vest-europeană, metanolul nu este importat decît în puţine cazuri direct de marii consumatori, în majoritatea cazurilor fiind importat de întreprinderi comerciale, situaţii în care livrările se fac în loturi mici de ordinul a 3000 t fiecare. Un terminal cu o capacitate mare de depozitare de metanol există numai la Rotterdam, terminalele celelalte avînd capacităţi mici de depozitare. În această situaţie, ţările mari exportatoare de metanol preferă să lucreze direct cu consumatorii în timp ce producătorii locali vest-europeni livrează cantităţi mici în cisterne auto sau de cale ferată, obţinînd preţuri mai bune, condiţii în care preţul metanolului variază în aceeaşi perioadă în limite largi, în funcţie de condiţiile de livrare şi de cantitatea achiziţionată.

La nivelul anului 1985, se prevede ca ţările vest-europene să importe următoarele cantităţi de metanol (în t) de la principalele ţări exportatoare:

Uniunea Sovietică	500 000
Arabia Saudită	500 000
Canada	170 000
Noua Zeelandă	180 000
Libia	500 000
Trinidad	150 000
R. D. Germană	225 000
Bahrain	75 000
Malaezia	100 000–200 000
Iugoslavia, Algeria, Mexic	175 000

Din examinarea acestor date, rezultă că pentru toate ţările vest-europene principalii exportatori de metanol sînt Uniunea Sovietică, Arabia Saudită şi Libia, adică ţările ce dispun de mari resurse de gaze naturale şi şi-au construit în ultimii ani mari capacităţi de producţie, cu o eficienţă economică corespunzătoare.

ECN 1159/1985

M.L.

Stadiul actual şi perspectivele de extracţie a uraniului din fosfaţi

Producţia de uraniu a ţărilor nesocialiste a atins în anul 1984 circa 43 000 t U_3O_8, ceea ce reprezintă o producţie de uraniu de 37 000 t. Capacitatea de producţie a instalaţiilor de extracţie a oxidului de uraniu din aceste ţări a fost în anul 1984 de circa 50 000 t, situaţie în care indicele de utilizare medie al capacităţilor de producţie a fost de circa 86%. Din întreaga producţie de oxid de uraniu realizată, circa 1 350 t, respectiv, 3,1% a fost extrasă din acid fosforic.

În cristalele de apatită, atomii de uraniu iau uneori locul atomilor de calciu. Această situaţie apare frecvent la toţi fosfaţii de origine sedimentară, conţinutul în uraniu al acestor apatite variind între 30 şi 200 p.p.m.

În tabelul următor se indică, în p.p.m., conţinutul de uraniu al principalelor zăcăminte de fosfaţi:

Fosfaţi din sudul, centrul şi estul Floridei	100
Fosfaţi din nordul Floridei	70
Fosfaţi din Carolina de nord	60
Fosfaţi din Wyoming	83
Fosfaţi din Montana	84
Fosfaţi din Utah	98
Fosfaţi din Idaho	124
Fosfaţi din Mexic	100
Fosfaţi din Peru	100
Fosfaţi din Maroc	110
Fosfaţi din Sahara de vest	100
Fosfaţi din Algeria	100
Fosfaţi din Tunisia	60
Fosfaţi din Togo	120–140
Fosfaţi din Egipt	100
Fosfaţi din Israel	50–150
Fosfaţi din Iordania	120
Fosfaţi din Irak	130
Fosfaţi din Australia	68

Pe baza unor studii recente a rezultat că din extracţia actuală anuală mondială de fosfaţi bruţi, uraniul ce se poate recupera reprezintă circa 20% din necesarul actual mondial de uraniu, cu randamente de extracţie ce pot varia între 50–90%, în funcţie de compoziţia fosfaţilor.

Desigur, extracţia oxidului de uraniu din fosfaţi, respectiv, din acidul fosforic brut rezultat din atacul fosfaţilor cu acidul sulfuric este şi în funcţie de costul acestuia. Costul de extracţie şi preparare a oxidului de uraniu din zăcămintele de uraniu este, în medie, de 55 $/kg, în timp ce costurile de extracţie a oxidului de uraniu din acidul fosforic prin procedeul convenţional (DEPA : TOPO)ating 60–65 $/kg. Preţurile de vînzare a oxidului de uraniu extras din zăcăminte variază între 55 şi 66 $/kg, aşa încît pentru a nu recurge la import, extracţia de oxid de uraniu, chiar prin procedeul convenţional, în ţările ce deţin sau prelucrează mari cantităţi de fosfat apare atractivă. Acesta este, de fapt, şi motivul principal pentru care, aşa cum s-a mai menţionat, 3,1% din producţia mondială de uraniu este extrasă din acid fosforic.

Principalele unităţi de extracţie a uraniului din ţările nesocialiste sînt următoarele:

IMC – Florida, cu o capacitate de producţie anuală de circa 910 t oxid de uraniu; Frece Port Uranium Recovery-Louisiana, cu o capacitate de producţie de 500 t/an; Earth Science Extraction, din Calgari, Canada, cu o capacitate de producţie de 54 t/an şi Unipray-Belgia, cu o capacitate de producţie de 42 t/an. În acelaşi an, se aflau în curs de montaj, în Florida, alte trei instalaţii cu o capacitate totală de producţie de circa 500 t/an oxid de uraniu.

Trebuie subliniat faptul că, deşi numărul de instalaţii existente pentru recuperarea uraniului din acidul fosforic este încă relativ mic, cercetări extinse (atît în fază de laborator cît şi de pilot) se desfăşoară în foarte multe ţări de pe toate continentele şi îndeosebi în ţările ce deţin zăcăminte de fosfaţi sau produc cantităţi importante de acid fosforic. În această situaţie se află Marocul, Tunisia, Africa de Sud, Brazilia, Franţa, R. F. Germania, Turcia, Spania, Belgia, Iordania, Iugoslavia, Israel, etc.

În general, în prezent, extracţia uraniului din acidul fosforic se face cu ajutorul solvenţilor. În majoritatea instalaţiilor, ca solvenţi se folosesc un amestec de acid di-2-etilhexilfosforic (DEPA) şi oxid de trioctil fosfină (TOPO). În alte instalaţii, ca prim solvent se foloseşte acidul feniloctilfosforic (OPPA) şi numai în a doua fază se recurge la amestecul de solvenţi DEPA-TOPO. În alte procedee în curs de experimentare se foloseşte atacul fosforitelor cu acid clorhidric, în loc de acid sulfuric, urmat de extracţia uraniului cu solvenţi din acidul fosforic rezultat.

În ultimul timp, în R. F. Germania s-a pus la punct un nou procedeu de extracţie a uraniului, denumit Uraphos în care drept solvent se utilizează o soluţie de 2% tridodecilamină în lampant. Conţinutul în hidrocarburi aromatice al lampantului nu trebuie să depăşească 0,8%. Acidul fosforic supus extracţiei poate avea un conţinut de 25–40% P_2O_5. Uraniul este extras sub formă de polifosfat. După extracţie, faza organică este spălată mai întîi cu o soluţie de 1–2% acid sulfuric şi apă cu o soluţie de hidroxid de sodiu de 10%. La această ultimă spălare, se lucrează într-o primă etapă la un $pH = 12$ pentru separarea cantitativă a fierului şi, apoi, la un $pH = 13,3$, la care uraniul se extrage cantitativ sub formă de fosfat de uranil.

În comparaţie cu procedeul DEPA-TOPO, la care solvenţii costă circa 8,50 $/galon, în procedeul Uraphos, solvenţii costă numai 1,6 $/galon. Noul procedeu a fost experimentat începînd din anul 1982 într-o instalaţie pilot mobilă cu o capacitate de prelucrare de 6 t/zi acid fosforic de către compania austriacă Chemie Linz asupra unui acid fosforic cu 24% P_2O_5, 3,5% acid sulfuric, 2,5% acid fluorhidric, 0,4% fier şi 65 p.p.m. uraniu. Randamentul de recuperare a oxidului de uraniu a fost de 92%, iar diuranatul de sodiu rezultat a avut un conţinut de 81,6% oxid de uraniu. Rezultatele obţinute permit să se aprecieze că extracţia uraniului din acid fosforic este nu numai necesară (pentru a preveni poluarea radioactivă a solurilor ce folosesc îngrăşăminte fosfatice) dar şi eficienţă.

Chem. Ind. 2/1985

M.L.

• tehnico-științifice

Un nou procedeu pentru obținerea stirenului

Compania vest-germană Lurgi a pus la punct un nou procedeu pentru fabricarea izotermă a stirenului monomer. Acest procedeu a fost larg experimentat în fază de laborator și de pilot.

Cercetările axate pe punerea la punct a noului procedeu izoterm au început în anul 1977, în colaborare cu compania Montepolimeri din Italia. Noul procedeu se caracterizează prin următoarele avantaje:

— un raport mic între abur și etilbenzen;
— un grad ridicat de conversie a etilbenzenului la stiren, ceea ce duce la un consum specific mai redus de utilități decît în procedeele convenționale adiabatice;
— o selectivitate ridicată;
— un randament de conversie ridicat;

Procedeul izoterm folosește un catalizator fabricat de compania Süd Chemie. Obiectivul principal urmărit în noul procedeu era reducerea consumului foarte mare de abur din procedeele adiabatice convenționale.

Această reducere a devenit posibilă datorită folosirii unui reactor un fascicul tubular încălzit cu ajutorul unui circuit de săruri topite, care permite desfășurarea procesului în condiții izoterme.

În noul procedeu, secția de fabricație propriu-zisă a stirenului se reduce la reactorul cu fasciculul tubular menționat. Acest reactor poate fi introdus în instalațiile noi și în cele existente, cu prilejul modernizării acestora.

Procedeul izoterm a fost experimentat într-o instalație pilot, amplasat la complexul de la Mantova, Italia și, în prezent, s-a trecut la realizarea unui reactor industrial cu fascicul tubular, cu o capacitate de producție anuală de 150 000 t. Compania Montepolimeri, care deține două instalații de stiren prin procedeul Monsanto, avînd fiecare o capacitate de producție de 150 000 t/an intenționează să le modernizeze trecîndu-le pe procedeul izoterm Lurgi, respectiv, introducînd cîte un reactor cu fascicul tubular la fiecare. Costul acestei modernizări este estimat la 5 mil. $.

Principalii producători vest-europeni de stiren, și anume, Dow Chemical, BASF, Shell Chemical, B. P. Chemicals, Atochem și Cd. F. Chimie și-au manifestat, de asemenea, interesul pentru noul procedeu izoterm.

Principalele performanțe ale noului procedeu în comparație cu cele realizate prin procedeele convenționale sînt următoarele:

Caracteristici	Procedeul izoterm	Procedeul convențional
— consumul de abur, t/t etilbenzen	0,7	1,3—2,5
— gradul de conversie al etilbenzenului, %	< 60	45—50
— selectivitate moli, %	< 93	90
— 1 etilbenzen/1 catalizator·h	1	2

Autorii procedeului atrag atenția asupra faptului că în timp ce consumul de abur/t de etilbenzen crește la 0,8 t, gradul de conversie al etilbenzenului crește la 70%.

Din datele prezentate rezultă o reducere substanțială a consumului de abur/t de etilbenzen în cazul procedeului izoterm în comparație cu procedeele convenționale, reducere ce explică interesul prezentat de către marii producători de stiren pentru acest nou procedeu. El constituie totodată un exemplu în plus de găsire a unor noi soluții pentru reducerea consumurilor energetice în industria petrochimică, care, cum se știe, este o mare consumatoare de energie.

ECN 1162/1985

M. L.

Noi tipuri de îngrășăminte fluide

În ultimii ani, în majoritatea țărilor industrializate, utilizarea îngrășămintelor fluide, sub formă de soluții limpezi sau de suspensii a cîștigat din ce în ce mai mult teren, ponderea acestora în consumul total de îngrășăminte crescînd continuu. Cea mai mare utilizare o cunosc îngrășămintele fluide în S.U.A., unde soluțiile de amoniac și cele de uree—azotat de amoniu sînt folosite în mod uzual.

În R. S. Cehoslovacă, unde producția de îngrășăminte fluide a început cu 18 400 t în anul 1978, a atins în anul 1984 circa 60 000 t.

În Slovacia, a început în anul trecut producerea unui nou îngrășămînt lichid cu azot DAM-390, al cărui volum de producție va atinge la sfîrșitul viitorului cincinal 100 000 t/an.

Unul dintre principalii factori care a stimulat în ultimii ani o extindere atît de rapidă a utilizării îngrășămintelor fluide îl constituie faptul că acestea pot fi obținute din materii prime de calitate inferioară și, în consecință, mai ieftine. În ceea ce privește îngrășămintele fluide în suspensie, extinderea lor s-a datorat și faptului că în ele pot fi înglobați și compuși cu solubilitate mai redusă (de exemplu, săruri de potasiu).

De asemenea, îngrășămintele în suspensie pot fi realizate cu ușurință într-o gamă largă de proporții, în funcție de nevoile individuale ale solului și ale culturilor pe suprafețe relativ strînse, operația ce devine foarte anevoioasă în cazul îngrășămintelor solide. La îngrășămintele fluide în suspensie, această flexibilitate în funcție de necesități se realizează porrind de la o suspensie de bază cu o compoziție de 9—23—0 la care se pot adăuga cu ușurință atît săruri de potasiu, cît și sulf sau alte microelemente.

Cercetări ample axate pe obținerea îngrășămintelor fluide au început în anii 1970 în S.U.A., sub conducerea companiei TVA. Un prim îngrășămînt cu azot în suspensie realizat a fost ureea—azotatul de amoniu cu compoziție 31—0—0, care se prepară prin adaosul de 1,5% argilă într-o soluție de uree de 75%, în care se adaugă azotat de amoniu și uree.

Ca agent de dispersie se folosește pirofosfatul tetrasodic. Suspensia se prepară la temperatura de 66°C într-un vas echipat cu dispozitiv de amestecare, în care se introduce apa, ureea și azotatul de amoniu. Suspensia realizată (de uree—azotat de amoniu) este răcită la 54°C cu ajutorul unui schimbător de căldură și, apoi, este introdus într-un vas în care se amestecă cu argilă. După omogenizarea suspensiei, aceasta este introdusă pe partea superioară într-un turn de evaporare prin pulverizare în care aerul proaspăt, folosit pentru răcire, circulă în contracurent, fiind introdus pe la partea inferioară a turnului. În mod similar se prepară și o suspensie de uree-azotat de amoniu de tipul 36—0—0. În acest caz, ca materii prime se folosesc, fie uree și azotat de amoniu solid, fie, în cazul integrării acestei fabricații pe o platformă industrială în care se produc cele două materii prime, soluții fierbinți de azotat de amoniu de 88% și de uree de 87%.

Din experimentul efectuat, a rezultat, că la îngrășămintele în suspensie uree—azotat de amoniu 36—0—0, după o perioadă de depozitare de 30 de zile la temperatura de 27°C, fără amestecare nu se observă nici o depunere sau aglomerare de cristale. Viscositatea suspensiei este de 250—600 cP la 27°C și 600—1500 cP la 0°C. Temperatura de solidificare a suspensiei este de —26 pînă la —28°C, iar greutatea specifică este 1,3, *p*H-ul suspensiei este de 6,5—7,0. Întrucît în ultimii ani, s-au constatat efecte ale lipsei sulfului din sol asupra randamentului culturilor și a calității cerealelor obținute, s-a trecut la fabricarea unui îngrășămînt în suspensie de tipul 29—0—0 cu 5% sulf ce se introduce în suspensie sub formă de sulfat de amoniu.

Fabricația acestui îngrășămînt 29—0—0—5 S constă din introducerea într-un reactor, echipat cu dispozitiv de amestecare, a unei soluții de 70% uree, 93% acid sulfuric, amoniac și apă la temperatura de 117°C, menținînd *p*H = 6,3. După omogenizarea soluția rezultată este trecută printr-un schimbător de căldură răcit cu apă, de unde, la 54°C, este introdusă într-un vas de amestecare împreună cu argila. Cantitatea de argilă este astfel calculată ca în produsul finit să se găsească în proporție de 2%.

În final, suspensia obţinută este trecută printr-un turn de evaporare, ca şi în cazul precedent, şi evacuată pe baza acestuia la temperatura de 41°C.

Acest îngrăşământ are o viscozitate de 400 cP la temperatura de 27°C şi de 1 200 cP temperatura de 0°C. El se solidifică la temperatura de −26°C pînă la −29°C şi poate fi vehiculat prin pompe pînă la temperaturi apropiate de cea de solidificare. *p*H-ul suspensiei este 7.

Îngrăşămîntul 29−0−0−5S preparat ca mai sus poate fi amestecat, în continuare, cu alte substanţe nutritive pentru a se ajunge la una din următoarele proporţii $N:P_2O_5:K_2O$:13−13−13; 7−14−28; 10−9−9; 21−7−7; 15−15−15.

Un nou tip de îngrăşământ lichid a fost realizat recent în California, prin tratarea ureei cu acidul sulfuric. Este vorba de uree-acid sulfuric [$(NH_2)_2COH_2SO_4$) care are un *p*H = 1 şi care trebuie vehiculat în recipienţi din oţeluri inoxidabile. Acest produs poate fi folosit şi la tratamentul solurilor şi al apelor alcaline, sau în irigaţii, cînd solul conţine depuneri prea mari de bicarbonat de calciu.

Pentru obţinerea de îngrăşăminte de tipul 28−0−0−5S, se pot folosi şi amestecuri de uree—azotat de amoniu — tiosulfat de amoniu, care prezintă ca principal avantaj faptul că viteza de hidroliză a ureei şi de volatilizare a azotului este mult mai redusă în prezenţa tiosulfatului de amoniu.

Cele cîteva exemple de îngrăşăminte fluide ce au început a fi fabricate pe scară industrială trebuie apreciate doar ca un început, întrucît în ţările industrializate care pot realiza fără mari dificultăţi echipamentele necesare depozitării şi distribuirii îngrăşămintelor fluide, cercetările continuă pentru a realiza noi tipuri, cît mai adecvate scopului pentru care sînt realizate.

Nitrogen 153/1985

M. L.

Dezvoltarea industriei chimice în R. S. F. Iugoslavia

În ultimi douăzeci de ani, industria chimică iugoslavă a cunoscut cea mai dinamică dezvoltare dintre toate ramurile industriale. Astfel, în perioada 1970—1982, în timp ce indicele mediu anual de dezvoltare a producţiei industriale a atins 6,5%, indicele mediu anual de creştere a producţiei industriei chimice a atins 9,7%.

Ca urmare a acestei dezvoltări, ponderea producţiei industriei chimice în producţia totală industrială a Iugoslaviei a crescut de la 7,5% la 8,4% în perioada amintită, valoarea totală a producţiei chimice a crescut de la 986 mil. $ la 4 810 mil. $, iar consumul de produse chimice pe locuitor, de la 56,8 la 243,2 $.

Din totalitatea produselor realizate de industria chimică, circa 75% au fost prelucrate mai departe în industria chimică, 12% au fost consumate în agricultură, 5% în industria textilă şi 4,5% în industria de prelucrare a cauciucului, 3,5% în alte ramuri industriale.

Tabelul 1

Materii prime	1981		1982	
	t	mii $	t	mii $
Benzină primară	328 700	140 519	327 600	137 592
Gaze naturale, m^3	$99 \cdot 10^6$	15 460	$111{,}4 \cdot 10^6$	17 400
Fosfaţi bruţi	1 223 000	93 380	1 173 708	75 335
Săruri de bor	14 340	4 210	14 050	4 120
Săruri de potasiu	422 000	58 460	415 574	55 480
Sare gemă	102 265	2 372	96 140	2 230
Sulf	16 867	2 770	14 444	2 440

Tabelul 2

Anul	Total industria chimică	din care:		
		produse chimice de bază	fibre chimice	cauciuc sintetic
1970	290,4	266,6	12,7	11,1
1975	915,1	833,9	48,5	32,7
1980	1970,1	1824,2	61,4	84,5
1981	2206,1	2026,7	79,8	99,6
1982	1831,1	1657,7	83,4	90,9

În industria chimică iugoslavă, principalele materii prime de bază sînt obţinute din import. Astfel, cu excepţia piritei, care se obţine din zăcăminte proprii, toate celelalte materii prime de bază (fosfaţi, săruri de potasiu, sare, sulf, boraţi, minereuri de titan, ţiţei, gaze naturale, precum şi o parte din celuloza şi grăsimile necesare) sînt procurate din import.

În tabelul 1 sînt indicate cantităţile, în tone, şi valorile, în mii $, pentru principalele materii prime importate de industria chimică în anii 1981 şi 1982. În tabelul 2, se indică evoluţia importului de materii prime, în mil. $, pe ansamblul industriei chimice şi pe subramuri principale, în perioada 1970—1982.

Din examinarea tabelului 2, rezultă o dinamică crescîndă a importului de materii prime pentru industria chimică pînă în anul 1982, cînd a fost mai redus decît în 1981 cu aproape 400 mil. $. Din structura importului rezultă că ponderea cea mai mare o ocupă materiile prime destinate industriei chimice de bază, şi anume, 71% în anul 1981 şi, respectiv, 75% în anul 1982.

Dintr-un calcul efectuat de experţii iugoslavi a rezultat că dacă în anul 1982 s-ar fi renunţat la cele 1,83 mrd. $ pentru importul materiilor prime necesare industriei chimice şi s-ar fi importat produsele finite livrate de aceasta beneficiarilor existenţi la acea dată, valoarea produselor chimice importate ar fi atins 2,5 mrd. $.

Eficienţa prelucrării de către industria chimică iugoslavă a materiilor prime importate va spori în continuare, prin înlocuirea unora dintre materiile prime importate cu altele, cu un grad de prelucrare mai redus, care să fie prelucrate în mai mare măsură în ţară, reducînd valoarea importului, cît şi prin prelucrarea superioară a materiilor importate.

Dinamica producţiei principalelor produse chimice în perioada 1970—1982 este indicată, în tone, în tabelul 3.

Capacitatea de producţie în funcţiune la 31.01.1984, în t/an, cele în curs de montaj pînă în anul 1985 şi capacitatea totală de producţie din anul 1985 în t/an sînt indicate pentru principalele produse chimice în tabelul 4.

Pentru perioada 1986—2000, industria chimică Iugoslavă se va dezvolta în următoarele direcţii:

- produse chimice de bază şi, în mod special, pentru agricultură;
- produse petrochimice de bază (olefine, hidrocarburi aromatice şi monomeri);
- materiale plastice, fibre sintetice şi cauciucuri sintetice;
- produse intermediare de bază pentru industria antidăunătorilor, a medicamentelor şi a auxiliarilor pentru industria uşoară.

În ceea ce priveşte îngrăşămintele chimice, consumul acestora a crescut de la 100,9 kg/ha arabil în 1977, la 165 kg/ha în anul 1985, urmînd ca acesta să crească continuu, pentru a atinge 250—280 kg/ha, în anul 2000.

În vederea atingerii acestui obiectiv, producţia de îngrăşăminte trebuie să crească la 2 mil. t substanţă activă, pentru care sînt necesare 1,6 mil. t amoniac 750 000 t P_2O_5, sub formă de acid fosforic şi 1 mil. t sub formă de clorură de potasiu (60% K_2O), precum şi 2 mil. t acid sulfuric.

În vederea realizării acestui amplu program, în prezent sînt în curs de punere în funcţiune următoarele instalaţii:

— la Kutina, o instalaţie de amoniac de 462 000 t/an, o instalaţie de acid sulfuric de 500 000 t/an şi o instalaţie de acid fosforic de 165 000 t/an. Pe aceeaşi platformă s-a pus în acest an în funcţiune şi o instalaţie de negru de fum, cu o

Tabelul 3

Produsul	1970	1975	1980	1981	1982
Clor	45 564	43 244	72 735	112 906	108 488
Amoniac	346 000	475 000	492 000	512 000	515 000
Acid clorhidric	24 551	41 926	79 183	86 678	89 379
Acid azotic (100%)	579 000	634 000	691 000	726 000	729 000
Acid sulfuric	747 000	935 000	1 186 000	1 248 000	1 183 000
Acid fosforic (100%)	132 300	164 497	279 296	295 862	271 922
Sodă caustică	45 510	45 791	55 747	45 642	50 939
Sodă electrolitică	51 138	51 696	80 638	131 570	118 262
Azotat de amoniu tehnic	6 406	19 563	19 726	22 344	30 747
Azotat de amoniu îngrășământ	310 000	409 100	374 738	381 421	391 099
Sodă	113 361	146 777	129 069	147 156	181 880
Hipoclorit de sodiu	28 515	38 761	68 768	84 444	76 752
Tripolifosfat de sodiu	28 341	44 475	57 135	72 586	72 886
Carbid	113 000	47 682	38 082	40 356	39 002
Fosfat de potasiu	—	—	26 200	27 059	33 640
Acetilenă	4 287	5 819	7 847	8 465	8 220
Etilenă	20 827	16 412	113 453	143 430	167 474
Propilenă	10 073	8 869	48 661	62 942	78 259
Fracțiune C_4	4 739	6 187	32 339	36 307	47 579
Benzen	2 335	39 141	18 207	40 259	21 182
Toluen	—	21 288	5 804	7 051	6 352
Ortoxilen	—	11 239	4 519	3 669	75
Meta- și paraxilen	—	37 119	14 226	12 785	127
Metanol	4 970	—	95 451	91 544	102 526
Formaldehidă	33 377	72 585	122 960	122 609	121 748
Stiren	8 394	10 318	8 847	7 101	3 765
Anhidridă ftalică	1 211	975	16 766	21 566	22 350
Anhidridă maleică	—	—	5 884	8 493	8 058
Clorură de vinil monomer	15 804	6 300	20 773	105 193	93 296
Dodecilbenzen	3 663	3 600	6 841	9 576	6 894
Dodecilbenzen sulfonat	8 996	13 155	12 700	17 800	12 820
Tricloretillenă	5 601	741	6 198	7 815	5 614
Acid monocloracetic	925	1 180	1 756	1 761	1 547
Sulfură de carbon	11 408	13 384	4 548	7 379	8 518
Propilenoxid	—	—	17 003	15 003	15 507
Polioli	—	—	18 676	16 437	18 054
Materiale plastice și rășini sintetice din care:	113 947	201 477	516 330	560 628	524 209
Carboximetilceluloză	3 935	4 138	5 085	5 141	4 366
Nitroceluloză	3 167	3 145	5 936	5 936	4 860
Celofan	4 740	9 308	9 005	8 980	8 190
Polistiren	7 237	12 597	45 179	41 293	29 457
Polietilenă de joasă densitate	20 275	20 179	67 547	76 134	83 363
Polietilenă de înaltă densitate	—	—	31 925	39 792	45 745
Policlorură de vinil	23 116	40 333	139 477	155 398	127 352
Alcool polivinilic	8 255	11 651	17 200	22 749	18 275
Fenoplaste	6 449	22 815	25 902	29 872	26 867
Aminoplaste	20 407	47 866	84 721	85 659	82 592
Rășini poliesterice	6 122	11 255	24 438	24 457	20 868
Fibre sintetice, din care:	8 690	19 293	49 860	50 968	61 164
PNA	6 145	14 421	16 418	16 686	25 048
Poliamide	2 545	4 062	6 440	7 111	8 405
Poliesteri	—	810	23 306	23 386	24 830
Polipropilenă	—	—	3 696	3 785	2 881

capacitate de producție de 42 000 t/an. — la Pancevo, s-a montat o instalație de amoniac cu o capacitate de producție de 300 000 t/an, iar la Kikinda, o instalație de metanol cu o capacitate de producție de 200 000 t/an și una de acid acetic, cu o capacitate de producție de 100 000 t/an.

În ceea ce privește producția de clor, ținînd seama de dezvoltarea industriei de policlorură de vinil, precum și de necesarul de clor destinat albirii celulozei, necesarul total de clor ce va fi asigurat prin instalații proprii va atinge la nivelul anului 2000 circa 400 000 t/an, care reprezintă totodată, și o producție de hidroxid de sodiu electrolitic de circa 450 000 t/an.

Producția de sodă calcinată se va dubla ajungînd la un nivel de 500 000—530 000 t/an, ceea ce implică construirea unei noi instalații de sodă.

Producția de materiale plastice va spori în mod simțitor, astfel încît consumul de produse petrochimice să crească de la 18 kg/locuitor în anul 1982 la 70—80 kg/locuitor în anul 2000, situație în care numai producția de olefine trebuie să atingă la sfîrșitul intervalului 500 000 t/an.

Chem. Ind. 2/85

M.L.

Tabelul 4

Produsul	Capacităţi, la 31.01.1984	Capacităţi în construcţie	Capacităţi totale, 1985
Produse anorganice			
Amoniac	1 125 000	282 000	1 407 000
Clor	216 000	—	216 000
Acid azotic 100%	1 243 000	210 000	1 453 000
Acid fosforic (100%)	558 800	160 000	718 500
Acid sulfuric	2 597 500	475 000	3 072 000
Sodă caustică	50 000	—	50 000
Sodă electrolitică	255 000	—	255 000
Hidroxid de potasiu	6 500	—	6 500
Sulfat de aluminiu	80 000	13 000	93 000
Azotat de amoniu tehnic	73 000	—	73 000
Sodă	264 000	—	264 000
Tripolifosfat de sodiu	137 000	—	137 000
Sulfat de sodiu anhidru	45 000	—	45 000
Sulfat de sodiu cristalizat	20 000	—	20 000
Perborat de sodiu	50 000	—	50 000
Silicat de sodiu	21 000	18 000	39 000
Carbid	50 000	—	50 000
Sulfat de cupru	26 000	2 000	28 000
Produse organice:			
Etilenă	332 000	—	332 000
Propilenă	115 000	—	115 000
Fracţiune C_4	53 000	—	53 000
Butadienă	20 000	—	20 000
Benzen	188 000	—	188 000
Toluen	161 000	—	161 000
Ortoxilen	71 000	—	71 000
Meta- şi paraxilen	57 000	—	57 000
Etilbenzen	13 000	—	13 000
Metanol	165 000	198 000	363 000
Stiren	8 000	170 000	25 000
Cumen	10 000	10 000	20 000
Fenol	6 000	9 000	15 000
Acetonă	3 500	3 900	7 400
Dicloretilenă	160 000	150 000	310 000
Clorură de vinil	300 000	—	300 000
Formaldehidă	198 000	—	198 000
Acid acetic	—	100 000	100 000
Izocianaţi	18 500	20 000	38 500
Anhidridă ftalică	50 000	—	50 000
Anhidridă maleică	13 000	—	13 000
Alchili benzeni	—	50 000	50 000
Dioctilftalat	55 000	—	55 000
Metilterţbutileter	—	38 000	38 000
Fosgen	23 000	25 000	48 000
Policlorură de vinil	271 000	50 000	321 000
Policlorură de joasă densitate	198 000	—	198 000
Policlorură de înaltă densitate	50 000	—	50 000
Polipropilenă	30 000	—	30 000
Fibre poliesterice	74 000	23 000	97 000
Fibre poliamidice	28 000	—	28 600
Fibre PNA	26 000	—	26 000
Fibre polipropilenice	6 500	3 500	10 000
Cauciuc butadienstirenic	40 000	—	40 000

Obţinerea biogazului

Un institut de cercetări din Israel a pus la punct un procedeu de utilizare a reziduurilor din agricultură, cum sînt îngrăşămintele, reziduurile de vegetale şi cereale, pentru obţinerea biogazului. Procedeul, denumit NEFAH, utilizează aceste reziduuri pentru a alimenta un vas de fermentare anaerobă. După producerea biogazului, nămolul rămas poate fi utilizat pentru alimentarea peştilor. Alternativ, nămolul poate fi separat; fracţiunea solidă poate fi utilizată pentru a înlocui muşchiul de turbă, ca substrat de creştere a plantelor, iar fracţiunea lichidă poate fi utilizată ca un îngrăşământ, deoarece conţine cantităţi mari de N, P şi K.

Phosphorus and Potassium nr. 138, iul — aug. 1985, p. 41.

L.B.

Îngrăşăminte fosfatice cu microîngrăşăminte

Un grup de cercetători din U.R.S.S. au pus la punct un procedeu de obţinere a unui îngrăşământ fosfatic care conţine microîngrăşăminte. Dintre acestea molibdenul este obţinut din reziduurile de la fabricarea globurilor de iluminat, iar zincul şi cuprul se obţin din industria metalurgică neferoasă. Producţia de cereale obţinute pe un teren tratat cu acest îngrăşământ a crescut cu 10—15%.

Phosphorus and Potasium nr. 138, iul — aug. 1985, p. 41.

L.B.

Gazeificarea cărbunelui

Societatea Krupp Koppers GmbH din R. F. Germania a pus la punct un procedeu, denumit PRENFLO, care permite să se producă un gaz care conţine în special oxid de carbon şi hidrogen şi nu conţine hidrocarburi superioare, gudron sau fenol. Acest procedeu este capabil să utilizeze, ca materie primă orice tip de cărbune, indiferent de dimensiune, de proprietăţile de aglomerare şi de conţinutul în sulf. De asemenea, emisiunile de bioxid de sulf şi oxizi de azot sînt reduse. Conform procedeului, praful de cărbune uscat este alimentat în reactor printr-un ciclon şi buncăre de alimentare. Gazeificarea se efectuează la temperatura de 1350—1600°C la şi presiuni mai mari de 30 bari, utilizîndu-se oxigen şi, eventual, abur. Gazele calde de la reactor sînt iniţial răcite într-un boiler cu căldură reziduală, unde se obţine abur supraîncălzit, iar apoi sînt răcite şi curăţite într-un ciclon şi un sistem de scrubere. Cenuşele zburătoare sînt separate în ciclon, iar zgura din reactor este îndepărtată din sistemul presurizat prin nişte colectoare şi buncăre. Produsul final obţinut prin acest procedeu este un gaz brut, care conţine peste 95% vol. oxid de carbon şi hidrogen, cu un conţinut de solide de numai 1 mg/m³. Procedeul PRENFLO prezintă toate avantajele procedeului de gazeificare Koppers — Totzek, şi în plus are următoarele avantaje: gazul produs nu necesită să fie comprimat pentru prelucrări ulterioare; chiar atunci cînd se utilizează cărbune cu reactivitate scăzută, conversia este foarte mare; se pot construi gazeificatoare cu productivitate mare.

Nitrogen nr. 156, iul. — aug. 1985 p. 35

L.B.

Noi cercetări pentru producerea amoniacului

Deşi procedeul Haber-Bosch pentru sinteza amoniacului este procedeul de bază utilizat în industria de îngrăşăminte cu azot, se fac cercetări pentru a se găsi procedee de obţinere a amoniacului cît mai convenabile.

Utilizarea bacteriei de fixare a azotului şi reactorul cu arc de azot Batelle — Kettering sînt doar două exemple în acest domeniu. În S.U.A., Southwest

Research Institute din San Antonio, Tex., a studiat utilizarea energiei solare pentru a obţine amoniac din aerul umed trecut peste un catalizator. Catalizatorul este un amestec de titan, fier şi alte metale pe un suport de silice în formă de spumă. Reacţia are loc într-un vas de sticlă, la punctul focal al colectorului solar.

În Japonia, Institute of Physical and Chemical Research şi Universitatea Saitama au pus la punct un procedeu în care are loc o reacţie în stare de plasmă. Institutul a făcut experienţe anterioare utilizînd temperaturi şi presiuni scăzute pentru producerea amoniacului, şi microunde, pentru a excita atomii de azot şi de hidrogen la punctul unde are loc reacţia. De asemenea, a pus la punct un procedeu care implică furnizarea energiei, cu ajutorul unei descărcări electrice, unui amestec de hidrogen şi azot de 3:1 pentru a se obţine o stare de plasmă, în care sînt dispersaţi ioni încărcaţi pozitiv şi negativ. Cînd această stare este atinsă, are loc reacţia de obţinere a amoniacului. Randamentul de amoniac a fost mai mult decît dublu atunci cînd s-a utilizat şi un catalizator. S-a experimentat un catalizator de cupru sau zinc pe un suport de magnezie. S-au făcut cercetări la temperatură ambiantă şi presiune scăzută (10 mm Hg) şi institutul studiază în prezent metoda de generare a plasmei la presiuni înalte, situaţie similară procedeeler folosite la scară industrială.

Nitrogen nr. 156, iul. — aug. 1985, p. 35

L.B.

Utilizarea sulfului

Institutul de Fizica Presiunilor Înalte din U.R.S.S. a făcut cercetări privind unele proprietăţi ale sulfului, care se prevede că vor avea avantaje în domeniul energiei electrice. Sulful în anumite condiţii de temperatură şi presiune devine superconductor. Condiţiile necesare sînt: o temperatură de −243°C şi o presiune de 500 000 atm.

Sulphur nr. 179, iul. — aug. 1985, p. 33

L.B.

Cauciuc Alcryn

O nouă serie de cauciucuri prelucrabile în topitură, denumite Alcryn, au fost puse la punct de Societatea Du Pont. Aceste cauciucuri sînt poliolefine halogenate furnizate în formă de pelete, astfel încît pot fi prelucrate imediat. Utilizările principale vor fi în industria de cauciuc, unde este necesară o rezistenţă mai mare la căldură şi la ulei, de exemplu, pentru furtunuri armate, sigilii, garnituri de etanşare şi tuburi flexibile. Cauciucurile Alcryn pot fi prelucrate fie în instalaţiile de prelucrare a cauciucului, care necesită modificări uşoare, fie în instalaţiile convenţionale de prelucrare a termoplasticelor. Cauciucul Alcryn nu necesită compoundare sau vulcanizare, reducîndu-se astfel timpul şi cheltuielile de producţie. Un alt avantaj al acestui cauciuc este că rebuturile şi deşeurile pot fi uşor reciclate.

Sulphur nr. 179, iul. — aug. 1985, p. 33

L.B.

cooperare-dezvoltare

Societatea Superfos va construi o nouă instalaţie la complexul de îngrăşăminte de la Fredericia — Danemarca, care va produce sulfat de potasiu din ghips rezidual. Se va utiliza un procedeu cu schimb de ioni, iar ca materii prime se vor folosi ghips şi clorură de potasiu. Ghipsul este tratat cu apă pentru a se obţine un nămol, iar clorura de potasiu este dizolvată pentru a se obţine o soluţie. Acestea sînt trecute printr-o coloană cu schimb de ioni, pentru a se obţine sulfat de potasiu şi clorură de calciu. Capacitatea instalaţiei va fi de 130 000 t/an, iar sulfatul de potasiu obţinut va fi utilizat atît pe piaţa internă, cît şi pentru export.

Phosporus and Potassium, nr. 238, iul. — aug. 1985, p. 18

L.B.

O nouă instalaţie pentru producerea sulfatului de potasiu din saramuri se va construi în Tunisia, la Zarzis. Studiile tehnice şi economice au fost făcute de societatea franceză Spie Batignolles and Mines de Potasse d'Alsace, care a pus la punct un procedeu pentru îndepărtarea sulfatului de magneziu din saramuri.

Noua instalaţie va fi integrată în complexul existent la Zarzis şi va avea o capacitate de 120 000 t/an sulfat de potasiu. Construirea instalaţiei va începe la sfîrşitul acestui an şi va intra în producţie în anul 1987.

Phosphorus and Potassium, nr. 138, iul. — aug. 1985, p. 19

L.B.

Societatea Cominco Ltd. în colaborare cu societatea Alberta Energy Co. Ltd, vor construi o instalaţie pentru producerea amoniacului anhidru, cu o capacitate de 287 000 t/an N, în regiunea Joffre din Alberta. Proiectul va include şi construirea instalaţiilor de depozitare a amoniacului anhidru. Prin construirea acestei instalaţii, capacitatea de producere a ureei a Societăţii Cominco de la Carseland, Alberta, se va extinde la aproximativ 46 000 t/an N.

Noua instalaţie va costa 116 mil. dolari, construcţia ei va începe la sfîrşitul acestui an şi va intra în producţie în anul 1987.

Nitrogen, nr. 156, iul. — aug. 1985. p. 16

L.B.

În Canada, la complexul Medicine Hat de fabricare a metanolului, Societatea Alberta Gas Chemical Ltd. va construi o instalaţie pentru producerea amoniacului, cu o capacitate de 290 000 t/an N. Deoarece instalaţia nu va necesita reformarea gazului natural pentru a se obţine hidrogen, cheltuielile de construcţie estimate la 100 mil. dolari canadieni vor fi mult mai mici decît în cazul unei instalaţii tipice. Construcţia instalaţiei va începe în acest an şi va fi terminată în anul 1990.

Nitrogen, nr. 156, iul. — aug. 1985, p. 17

L.B.

Societatea Kilwa Ammonia Manufacturing Company din Tanzania va construi un complex de amoniac/uree care va intra în funcţiune în anul 1989. Se va utiliza ca materie primă gazul natural de la Songo-Songo şi se vor produce 1 560 t/zi amoniac şi 1 750 t/zi uree.

Nitrogen, nr. 156, iul. — aug. 1985, p. 17

L.B.

Complexul de îngrăşăminte de la Shiraz-Iran, care a intrat în producţie anul acesta, cuprinde o instalaţie de producere a acidului azotic, cu o capacitate de 198 000 t/an, o instalaţie de producere a azotatului de amoniu, cu o capacitate de 74 000 t/an N şi o instalaţie pentru producerea ureei, cu capacitate de 228 000 t/an N, construite de societatea Heurtey din Franţa, şi o instalaţie pentru producerea amoniacului, cu o capacitate de 326 000 t/an N, construită de societatea Humphreys and Glasgow din Anglia.

Nitrogen nr. 156, iul. — aug. 1985, p. 17

L.B.

Societatea Philippines Phosphate Fertilizer Corp. (Philfos) a hotărît să utilizeze rocă fosfatică indigenă pentru instalaţia de acid fosforic din insula Leyte din Filipine. Această rocă are dezavantajul de a conţine o serie de impurităţi, cum sînt: dolomita, fierul şi magneziul. Societatea International Fertilizer Development Center (IFDC) a pus la punct, însă, un procedeu care permite îndepărtarea acestor impurităţi. Astfel, impurităţile sub formă de granule fine (fierul şi magneziul) pot fi îndepărtate prin spălare şi agitare, iar dolomita poate fi separată prin sortare manuală deoarece are un aspect diferit de cel al fosfaţilor. Datorită acestui procedeu de îndepărtare a impurităţilor, Societatea Philfos a decis să construiască o instalaţie la scară mare pentru producerea acidului fosforic care să utilizeze roca fosfatică de la Bantique.

Phosphorus and Potassium, nr. 138, iul. — aug. 1985, p. 18

documentare

CHIMIE FIZICĂ

Echilibrul de faze pentru amestecuri cu H_2, N_2, și CH_4. Prezicerea echilibrului lichid-vapori pentru amestecuri cu H_2, N_2 sau CH_4 se poate face cu ajutorul ecuațiilor de stare cubice. Acestea au fost utilizate inițial pentru echilibrul de faze al amestecurilor de hidrocarburi; domeniul de aplicare a fost apoi extins la sisteme hidrocarburi-compuși anorganici, prin utilizarea unui parametru de interacțiune binară. Acest parametru, corelat numai ca o funcție de temperatură redusă, independent de solvent, este folosit pentru prezicerea echilibrului de faze în cazul unui mare număr de sisteme binare. Aplicarea unei corelații generalizate la sisteme multicomponent este verificată pentru unele sisteme ternare care conțin H_2, N_2 sau CH_4.

MOYSAN, J.M., PARADOWSKI, H. și VIDAL, J., Hydroc. Process., **64**, nr. 7, iul. 1985, p. 73—76.

T.S.

Echilibre de fază lichid/vapori în sistemul acid stearic-alfa-tocoferol. S-au studiat echilibre de fază lichid/vapori pentru un amestec binar de acid stearic — alfa-tocoferol. Echilibrele au fost exprimate prin diagrame x—y, în procedeul izoterm al lui Williams, utilizînd un evaporator rotativ în strat subțire, într-o singură treaptă. Valorile determinate prezintă importanță pentru separarea tocoferolului din condensatul de deodorare.

ZAJIC, J., SCHWARZ, W. și JELENOVÁ, B., Fette-Seifen-Anstrichmittel, **87**, nr. 7, iul. 1985, p. 273—276.

A.W.

Parametrii UNIFAC pentru calcularea în prealabil a entalpiei libere de exces și a entalpiei de amestecare în sisteme formate din l-alcooli cu n-alcani și compuși n-alchilaromatici. O precalculare simultană a datelor de entalpie la echilibru lichid-vapori (VLE) și a datelor de entalpie de amestecare (H^E) poate fi realizată cu ajutorul dependenței de temperatură a parametrilor de interacțiune UNIFAC, respectiv a numărului de coordinație. Pentru aceste două posibilități se încearcă să se determine, pe bază de date VLE și H^E, noi parametri UNIFAC pentru sisteme cu l-alcooli, *n*-aleni și compuși *n*-alchilaromatici. Noii parametri au fost testați pentru precalcularea datelor de entalpie la echilibre lichid—vapori și la amestecuri, în sisteme binare și ternare l-alcool — *n*-alcan — compus *n*-alchilaromatic care nu au fost folosite pentru obținerea parametrilor. S-a constatat că parametrii de interacțiune dependenți de temperatură au prioritate față de parametrii cu număr de coordinație dependent de temperatură deoarece pot fi determinați și pentru sisteme complexe l-alcool — compus 8-alchilaromatic (șase perechi de interacțiuni) și dau rezultate semnificative mai bune la precalcularea echilibrului lichid-vapori în sistemele ternare.

SCHMELZER, J., Chem. Tech. (Leipzig), 37, nr. 8, aug. 1985, p. 337—340.

E.B.

Protonarea purinelor în dimetilsulfoxid și apă. S-au determinat prin potențiometrie în Me_2SO constantele de ionizare a acizilor conjugați BH^+ formați de purină, adenină, 9-metiladenină, adenisină, guanină, hipoxantină și ale compușilor apropiați, imidazol, N-metilimidazol, benzimidazol și 4-amino-2,6-dimetilpirimidină. Căldurile soluției și căldurile de protonare ale majorității acestor baze au fost obținute prin calorimetrie. Au fost efectuate determinări suplimentare în apă, în scopul de a putea compara datele termodinamice pentru Me_2SO și apă. Discuțiile cu privire la efectul solventului sînt, în mare parte, bazate pe considerarea entalpiilor de transfer ale lui B și BH^+ și pun accentul pe diferențele între proprietățile de donor-acceptor ale legăturilor de hidrogen cu solvenții și cu grupările funcționale ale solvenților B și BH^+.

BENOIT, R. L., BOULET, D., SEGUIN, L. și FRECHETTE, M., Can. J. Chem., **63**, nr. 6, iun. 1985, p. 1228—1232.

T.S.

Chimia în soluție a compușilor organostanici. 3. Un studiu termodinamic al interacțiunii Me_2SnCl_2 cu baze Lewis, cu ajutorul spectroscopiei de rezonanță magnetică nucleară. Autorii au studiat caracterul acid al Me_2SnCl_2 pe baza formării complexului cu baze Lewis tipice: N,N-dimetilformamida (DMF), dimetilsulfoxid (DMSO), triamida acidului hexametilfosforic (HMPA) și N-oxidul de γ-picolină (PINO). Constanta de cuplare $^2J(^{119}Sn, H)$ a fost măsurată într-un solvent inert, $CHCl_2CHCl_2$, în funcție de concentrație și de temperatură. S-a constatat că în soluție se formează concomitent doi complecși între acid și bază, anume 1:1 și 1:2. Constantele de asociere și constantele de cuplare, determinate la diferite temperaturi, au permis stabilirea enalpiilor, H°, și entropiilor, S°, pentru interacțiunea moleculară. Rezultatele sînt discutate în legătură cu interpretarea empirică a entalpiilor și cu teoria moleculară a entropiilor legii a treia a termodinamicii.

FUJIWARA, H., SAKAI, F., MIKAWA, Y. și SASAKI, Y., Bul. Chem. Soc. Jpn., **58**, nr. 6, iun. 1985, p. 1741—1744.

E.B.

Chimia stărilor solide ale silicaților de bariu. Sînt descrise dezvoltări recente în chimia silicaților de bariu. Se pune în evidență că diagrama de faze a sistemului $BaO-SiO_2$ arată formarea a cel puțin șapte faze: B_3S, B_2S, BS, B_2S_3, B_5S_8, B_3S_5, și BS_2, în care B = BaO și S = SiO_2. Sînt stabilite condițiile de formare a celor șapte faze. Structura cristalină a fost studiată prin difracție de raze X și spectroscopie în IR. Mecanismul de hidratare a B_2S a fost investigat utilizînd un microscop electronic cu baleiaj. Este discutată folosirea silicaților de bariu ca materiale de bază pentru prepararea unor noi materiale sticloase cristaline care nu sînt transparente pentru raze X.

SHARMA, I. B., J. Scient. Ind. Res., **44**, nr. 2, febr. 1985, p. 61—65.

T.S.

Modificările structurale și compoziționale ale bronzului de molibden-hidrogen ortorombic, albastru, $H_{0,30}MoO_3$, prin încălzire în vid, și activitatea lui catalitică pentru izomerizarea 1-butenei. Bronzurile de molibden, formulate ca H_xMoO_3, se obțin prin reducerea MoO_3 cu hidrogen atomic. Funcție de valorile lui x, există patru faze distincte în domeniul $0 < x \leqslant 2{,}0$: ortorombic albastru, monoclinic albastru, monoclinic și monoclinic verde. Autorii au studiat comportarea hidrogenului în bronzul ortorombic albastru, $H_{0,30}MoO_3$, prin spectrofotometrie în IR și prin metoda TPD (difractometrie de putere cu raze X). Ei au constatat că bronzul se descompune cu formare de $MoO_{2,86}$ un compus nestoichiometric cu structură rombică de MoO_3, în trei etape, atunci cînd bronzul este încălzit în vid de 10^{-4} torr și într-o atmosferă de heliu. Probele încălzite sub vid nu prezintă modificări sub 300°C, dar aria suprafeței crește ușor pînă la o valoare constantă la 360°C. Aceasta se atribuie formării în structurile rombice, izomorfe și nestoichiometrice, a unor goluri produse în urma reacției dintre oxigenul de rețea și hidrogen. A fost studiată izomerizarea 1-butenei la 65°C cu bronzuri tratate termic la diferite temperaturi în aer și în vid. S-a constatat formarea predominantă a *cis*-2-butenei. Probele cu conținuturi variate de hidrogen au fost obținute prin încălzirea bronzului în aer, la 65°C și durate diferite. S-a constatat că există o relație liniară între activitatea catalitică și x. Cînd probele au fost tratate termic în vid la diverse temperaturi, activitatea lor catalitică descrește liniar pînă la 220°C, crește uniform pînă la o valoare maximă la 350°C. și apoi descrește net, pînă aproape de zero, de la 450 la 600°C Se consideră că activitatea catalitică crescîndă în domeniul de temperaturi 220—350°C trebuie atribuită golurilor produse în probe.

SOTANI, N., YOSHIDA, N., YOSHIOKA, Y. și KISHIMOTO, S., Bull. Chem. Soc. Jpn., **58**, nr. 6, iun. 1985, p. 1626—1630.

E.B.

Relaţii între proprietăţi moleculare şi retenţie cromatografică. Se dă o trecere în revistă asupra multitudinii „relaţiilor de structură—retenţie" cercetate pînă acum şi care reprezintă de regulă o cuplare semiempirică a mărimilor termodinamice ale procesului de distribuţie cromatografică cu proprietăţile moleculare; consideraţiile făcute sînt limitate la sisteme neionogene. În afară de procedeele de incrementare bazate exclusiv pe valori cromatografice, se descrie o serie de relaţii cu un parametru şi mai mulţi parametri între datele de retenţie şi constantele fizice şi fizico-chimice, care sînt de mare importanţă ca auxiliari de identificare, deşi cu o capacitate de generalizare restrînsă. Se prezintă relaţii între efectele de solvent în cromatografia de gaze şi în spectroscopia în IR. Acestea permit caracterizarea experimentală a forţelor de asociaţie, care exercită o influenţă considerabilă asupra selectivităţii cromatografice. Astfel devine posibilă utilizarea deplasărilor de frecvenţă spectroscopică în IR, prin intermediul unor relaţii semiempirice, la alegerea unor sisteme de separare şi la prevederea comportării la retenţie a unor molecule polare. Se arată, în sfîrşit, că datele de retenţie pot fi evaluate numeric pe baza unor modele de statistică moleculară. Deşi efortul de calcul este mare, în raport cu precizia atinsă, totuşi asemenea studii constituie contribuţii valoroase la perfecţionarea metodologică a cromatografiei.

ECKNIG, W., Z. Chem., **25**, nr. 7, iul. 1985 p. 240—248.

A.W,

Sorbţia binară şi ternară a unor molecule organice mici în membrane din acetat de celuloză. Echilibrul la sorbţia binară între acetat de celuloză (AC) şi metanol, etanol şi *n*-heptan a fost măsurat utilizînd oscilatori cu cristal de cuarţ la 298 K. Sorbţia într-un sistem ternar AC-etanol-*n*-heptan a fost analizată prin echilibrarea polimerului în diferite amestecuri binare. Rezultatele experimentale au fost comparate cu calculele bazate pe teoria Flory-Huggins. Existenţa moleculelor localizate a fost verificată prin spectroscopie în IR. Deviaţiile au fost corectate prin introducerea unui parametru de interacţiune ternară care se referă la descreşterea interacţiunilor mutuale ale penetranţilor din vecinătatea lanţurilor polimerice.

LAATIKAINEN, M., Finn. Chem. Lett, **44**, nr. 3—4, mart.-apr. 1985, p. 154.

T.S.

Sorbţie de lichide pe montmorilonіţi de *n*-alchilamoniu, 1. Adsorbţie de amestecuri şi umectare prin imersie pe complecşi organici. Autorii au studiat structura şi proprietăţile sorbtive ale unor complecşi organici montmorilonitici cu suprafaţa modificată prin reacţie de schimb ionic cu cationi de *n*-alchilamoniu (cu $n_c = 10-18$), în amestecuri binare conţinînd componenţe polare-apolare. Au fost determinate izoterme de exces de adsorbţie, iar pe baza rezultatelor analizei acestora au constatat că, în acel domeniu al compoziţiei amestecului în care compoziţia fazei de suprafaţă limită este practic constantă, componentele polare (alcooli cu numere diferite de atomi de carbon) ocupă în spaţiul interlamelar practic acelaşi volum de adsorbţie. În schimb, cantitatea de componente apolare (benzen, ciclohexan) creşte în spaţiul interlamelar proporţional cu creşterea numărului de atomi din catena alchilică. În mod corespunzător, se poate arăta că, alături de creşterea volumului fazei de suprafaţă limită, selectivitatea adsorbţiei este determinată de lungimea catenelor alchilice. Entalpiile de umectare prin imersie în metanol scad aproape exponenţial cu creşterea lungimii catenei alchilice. Dar, odată cu creşterea organofilicităţii, scad şi entalpiile de umectare măsurate în benzen, procesul brut de umectare fiind chiar endoterm în cazul cînd $n_c = 18, 20$. Aceasta indică faptul că, în cazul unei expansiuni interlamelare avansate, umectarea este un proces controlat de entropie.

DÉKÁNY, I., ZSEDNAI, Á., SZÁNTO, F., LAGALY, G. şi WEISS, A., Magy. Kém. Folyóirat, **91**, nr. 7, iul. 1985, p. 289—296.

A.W.

Înlăturarea ionilor de plumb din ape reziduale cu un zeolit natural. Pentru înlăturarea ionilor de plumb din ape reziduale din industria minieră şi cea neferoasă se aplică metode de sorbţie cu folosirea unor materiale sorbante, dintre care şi zeoliţi naturali, ca schimbători de ioni. În lucrarea prezentă este cercetată teoretic şi experimental dinamica în coloană şi comportarea la echilibru în cazul schimbului ionilor de plumb din soluţii apoase ce conţin plumb şi azotat de sodiu cu zeolitul natural clinoptilolit. Curba experimentală de echilibru poate fi descrisă, cu un coeficient constant de selectivitate, prin relaţia uzual aplicată. Curbele de străpungere stabilite pe bază de date experimentale au fost evaluate prin metoda momentelor, după relaţii derivate în cazul valabilităţii izotermelor Langmuir. Adecvarea la model a fost cercetată cu ajutorul soluţiei de aproximare a lui Radeke şi colab., în care comportarea neliniară a curbei de echilibru este luată în seamă pur formal prin relaţii de conexiune între momentele centrale de ordinul doi pentru izoterme Langmuir şi cele Henry. Au fost stabiliţi coeficienţii de difuziune în micro- şi macroporii zeolitului; valorile obţinute concordă cu datele din literatură.

ASSENOV, A., VASSILEV, CH. şi KOSTOVA, M., Chem. Tech. (Leipzig) **37**, nr. 8, aug. 1985, p. 334—336.

E.B.

Fotociclizarea α(o-tolil)acetofenonei. Studiile asupra fotociclizării α-o-tolilacetofenonei dizolvate într-un polimer reticulat pe bază de etilenă şi acetat de vinil au permis să se demonstreze că se pot obţine randamente cuantice care se apropie de unitate, chiar în matricea solidă a polimerului. Prin aceste experienţe preliminare, în care s-au utilizat radiaţiile solare, s-a putut demonstra că vitezele de transformare fotochimică sînt apropiate de cele calculate din distribuţia energiilor fotonilor din spectrul solar.

GUILLET, J. E., MACINNIS, W. K şi REDPATH, A. E., Can. J. Chem., **63**, nr. 6, iun. 1985, p. 1333—1336.

T.S.

Generarea fotochimică, catalitică, a hidrogenului şi reducerea dioxidului de carbon. Cercetările asupra sistemelor fotochimice artificiale au fost concentrate pe descompunerea apei şi reducerea dioxidului de carbon, două dintre reacţiile fundamentale care apar în natură. Lucrarea prezintă un studiu asupra reducerii fotochimice a dioxidului de carbon şi generarea hidrogenului utilizînd catalizatori bazaţi pe două tipuri de compuşi ai metalelor tranziţionale: metalcarbonili şi complecşi metalici macrociclici. S-a dezvoltat un sistem catalitic omogen pentru generarea fotochimică a hidrogenului care implică $Ru(bipy)_3^{2+}$ ca fotosensibilizator, $Rb_6(CO)_{16}$ drept catalizator precursor şi trietanolamină ca donor de electroni. Iradierea cu radiaţii în vizibil s-a efectuat în soluţie de dimetilformamidă. Sistemul s-a dovedit foarte activ în special în mediu organic.

HUKKANEN, H. şi PAKKANEN, T. T., Finn. Chem. Lett., **44**, nr. 3—4, mart.-apr. 1985, p. 150.

T.S.

Produsele reducerii fotoelectrochimice ale dioxidului de carbon pe fotocatozi p-GaP acoperiţi cu un metal în electroliţi apoşi. Reducerea fotoelectrochimică a CO_2 în electroliţi apoşi este o reacţie competitivă cu reducerea apei, respectiv reacţia de dezvoltare de hidrogen. Eficienţa de curent (faradaic), η, pentru reducerea CO_2 poate fi mărită dacă suprafaţa fotocatodului este acoperită cu un strat subţire de un metal, ca Zn sau Pb, care are supravoltaj mai mare pentru reacţia de dezvoltare de hidrogen. În articol, experimentările fotoelectrolitice discutate au fost efectuate într-o celulă etanşă la gaz, cu un sistem ciclic de flux de gaz. Au fost determinate produsele în fază de gaz şi produsele din electrolit. Pentru a mări η pentru reducerea de CO_2, pe suprafeţele fotocatozilor *p*-GaP au fost depuse straturi de metale (Au, Zn şi Pb) şi au fost studiate influenţa acestora asupra produselor de reducere şi asupra proprietăţilor caracteristice ale fotocatozilor. Astfel, produsele de reducere a

CO_2 au fost găsite a fi CO şi HCOOH, iar ca subprodus, o cantitate substanţială de H_2. Cînd fotocatodul *p*-GaP a fost acoperit cu Pb, valoarea lui pentru formarea de HCOOH a crescut de la maximum 4,8%, pentru fotocatodul ca atare, la 48,2%; cînd a fost acoperit cu Zn, valoarea lui η pentru formarea de CO a crescut la 16,5%. În cazul unui fotocatod p-GaP acoperit cu Au, valoarea lui η pentru reducerea de CO_2 nu a fost atît de modificată ca în cazul fotocatodului *p*-GaP ca atare. Se discută mecanismul reducerii fotoelectrochimice a CO_2.

IKEDA, S., YOSHIDA, M. şi ITO, K., Bull. Chem. Soc. Jpn., **58**, nr. 5, mai 1985, p. 1353—1357.

E.B.

Electrochimia polimerilor conductivi. În ultimii ani, polimerii conductivi, cum sînt poliacetilena, polipirolul, poliparafenilenul şi politiofenul, au dobîndit un mare interes atît în rîndul teoreticienilor cît şi al experimentatorilor. Aceşti polimeri sînt izolatori ori semiconductori dar pot deveni conductori prin dopare chimică sau electrochimică. Diferenţele între potenţialele de reducere şi de oxidare sînt adesea atît de mari încît se utilizează în special soluţiile aprotice şi impurităţile sînt reduse la minimum. S-a construit un aparat special pentru prepararea soluţiilor pure şi pentru studiul reacţiilor de intercalare electrochimică. În scopul determinării caracteristicilor electrochimice pentru reacţiile de intercalare s-a dezvoltat o tehnică de măsurare computerizată. Se prezintă aparatura utilizată şi cîteva rezultate experimentale.

VIRTANEN, R., RÄSÄNEN, L. şi VÄISÄNEN, T., Finn. Chem. Lett., **44**, nr. 3—4, mart.-apr. 1985, p. 177.

T.S.

Acţiunea electrocatalitică sinergetică a metalelor d asupra reacţiei de separare a hidrogenului în procese importante din punct de vedere economic, 2. Cationii de Co şi Ni sînt inactivi pentru electrocataliza in-situ deoarece precipită în soluţii alcaline. Întrucît stratul de difuziune la reacţia de dezvoltare a hidrogenului este de obicei bazic, chiar în mediu acid şi în soluţii tampon, particule de hidroxid de metal aderă la suprafaţa electrodului, o blochează şi micşorează astfel acţiunea electrocatalitică sinergetică a Ni şi Co, combinaţi cu molibdat şi wolframat. S-a arătat că o combinaţie dublă sau chiar triplă a metalelor d, în special combinaţii de aliere Mo-Co şi W-Co, conduc la o modificare a caracteristicii de polimerizare a unor substanţe catodice, astfel încît proprietăţile de electrod ale acestora sînt mai bune decît chiar cele ale metalelor platinice, şi în cazul cînd unul din componente este prezent în cantităţi extrem de mici. Scopul electrocatalizei reacţiei de dezvoltare de hidrogen este tocmai îmbunătăţirea acţiunii sinergetice a metalelor d astfel încît proprietăţile lor de catod să corespundă şi chiar să întreacă proprietăţile corespunzătoare ale metalelor nobile de pe curba Baladin. În timp ce acţiunile electrocatalitice la Mo şi Co sînt de circa 250 mV, influenţa lor sinergetică asupra titanului şi grafitului este de 400 mV şi chiar mai mult, pentru întregul domeniu de densitate de curent important pentru aplicaţii industriale. Aceasta înseamnă că aliajul general la suprafaţa substratului de catod este extrem de activ, livrează la acelaşi potenţial densităţi de curent mai mari cu două ordine de mărime şi se dizolvă imediat cu puternică dezvoltare de hidrogen de îndată ce se termină protecţia catodică. Influenţele electrocatalitice sinergetice şi îmbunătăţirea polarizării sînt ilustrate prin voltamograme cu modificări lineare de potenţial şi prin linii Tafel în stare staţionară. Pentru studierea influenţei electrocatalitice a Mo şi Co, aceste două metale d au fost introduse in-situ în timpul procesului electrolitic sub formă de specii anionice sau complexe [molibdat şi clorură de tris-(etilendiamino)-cobalt(III)].

JAKŠIC, M. M. şi LAČNJEVAC, C. M., Chem. Tech. (Leipzig), **37**, nr. 8, aug. 1985, p. 338—334.

E.B.

Aplicarea LFER în electrochimia organică: Interpretarea constantei de reacţie Hammett (*e*) pentru procese de electroreducere reversibilă în solvenţi aprotici. Articolul este o trecere în revistă a aplicării conceptului de relaţii lineare de energie liberă (LFER), mai exact, prin ecuaţia Hammett, la studiul reacţiilor electrochimice organice reversibile în solvenţi aprotici. Sînt tratate următoarele teme: efectul proprietăţilor solventului asupra echilibrului, efectele de cuplare a ionilor, aplicarea directă a ecuaţiei Hammett la datele polarografice, contribuţii de entropie şi de entalpie la efectele de substituenţi şi interpretarea de chimie cuantică a constanţei de viteză de reacţie în medii aprotice. Se consideră că tehnicile polarografice sînt mai sensibile şi mai uşor interpretabile decît tehnicile cineticii omogene.

KALINOWSKI, M. K. şi KRYGOWSKI, T. M., Croat. Chem. Acta **58**, nr. 2, 21 iul. 1985 p. 107—126.

A.W.

Cinetica reacţiilor de schimb de ligand în Th(tta) şi Th(tta)dmso în solvenţi organici. Se ştie că toriul (IV) formează un complex de coordinaţie opt cu 4,4,4-trifluor-1-(2-tienil)-1,3-butandiona, denumită curent 2-tenoiltrifluoracetonă (Htta). La extragerea Th(IV) cu Htta s-a observat un intens efect sinergetic în prezenţa unor baze unidentate, efect care sugerează că $Th(tta)_4$ poate forma cu baze unidentate complecşi de coordinaţie nouă. În articol se prezintă formarea complecşilor $Th(tta)_4L$, unde L = ligand unidentat, şi rezultatele cinetice ale reacţiilor de schimb ale tta în $Th(tta)_4$ şi dmso în Th(tta)dmso. Studiile au fost efectuate cu metoda RMN. S-a constatat că constanta de viteză de ordinul unu la schimbul de tta în acetonitril-d_3 depinde linear de concentraţia de Htta în formă enolică; un adaos de DMSO micşorează această viteză, ceea ce se atribuie formării intermediare a unui complex de aducţie de coordinaţie nouă, Th(tta)dmso. Au fost determinaţi parametrii de activare ΔH^{*}(43,9 $\pm$0,5kJ mol^{-1}) şi ΔS^{*}(−58,4 $\pm$ 1,5kJ mol^{-1}) şi comparaţi cu parametrii de activare pentru constantele de viteză la reacţiile de schimb de ligand în diferiţi complecşi β-dicetonaţi. Se propun mecanismul de schimb tta în $Th(tta)_4$, în CD_3CN, şi mecanismul de schimb dmso în $Th(tta)_4$ dmso, în CD_3COCD_3, în care se ţine seama de observaţia că dependenţa constantei de viteză de ordinul unu, k_{obs}^{dmso}, nu este liniară în raport cu concentraţia de DMSO.

FUJIWARA, N., TOMIYASU, H. şi FUKUTOMI, H., Bull. Chem. Soc. Jpn., **58**, nr. 5, mai 1985, p. 1386—1391.

E.B.

Cinetica reacţiilor dintre amidele acizilor carboxilici şi izocianaţi. Perspectiva lărgirii domeniului de utilizare a N-aril-N'-acilureelor drept pesticide a dus la necesitatea studierii cineticii reacţiilor dintre amidele acizilor carbonici şi izocianaţi, aceste reacţii constituind baza unor procedee de sinteză. S-au studiat legile cinetice ale reacţiei de acilare a amidelor acizilor carboxilici şi izocianaţi şi s-a determinat influenţa naturii şi a cantităţii de amine terţiare asupra vitezei procesului. S-a propus un mecanism de reacţie pentru reacţiile cercetate.

CIMIŞKIAN, A. L., SEREBRIAKOVA, T. S. şi OSIPOVA, O. V., Izv. Visşih Ucebn. Zavadenii, Him. Him. Tehnol., **28**, nr. 6, iun. 1985, p. 15—18.

G.G.

Oxidarea 1-butenei pe catalizator de V_2O_5-P_2O_5-Ln_2O_3, 1 şi 2. Influenţa adaosurilor de oxizi de neodim şi samariu asupra proprietăţilor catalitice. S-a studiat influenţa adaosurilor de Nd_2O_3 şi Sm_2O_3 asupra proprietăţilor fizico-chimice ale catalizatorului de V_2O_5—P_2O_5 (raport atomic P/V = 1,6). Articolul prezintă rezultate ale cercetărilor chimice, precum şi ale microscopiei electronice şi spectroscopiei în IR efectuate pe catalizatori de V_2O_5—$P_2O_{-5}Ln_2O_3$. Catalizatorii sînt formaţi dintr-un amestec de faze $(VO)_2P_2O_7$, $VO(PO_3)_2$ şi $LnPO_4$. Aciditatea catalizatorilor creşte cu o creştere a conţinutului de Ln_2O_3 şi atinge un maxim la Ln/V = 0,06. S-a observat o influenţă stabilizatoare a adaosurilor utilizate asupra stării de oxidare +4

a vanadiului în cazul raporturilor atomice cuprinse de 0,05—0,10. Oxidarea în aer a 1-butenei a fost efectuată pe diverşi catalizatori de oxizi de V-P-O-Ln (unde Ln = Nd, Sm). Raportul atomic P/V era constant (s-a ales valoarea P/V = 1,6), dar raportul atomic Ln/V varia între 0 şi 0,30. Activităţile şi selectivităţile cele mai mari au fost obţinute în cazul catalizatorilor de V-P-O-Ln cu Ln/V = 0,06. Sistemul conţinînd neodim prezintă o selectivitate ceva mai ridicată pentru anhidrida maleică decît cel conţinînd samariu. S-a găsit o bună corelaţie între aciditatea catalizatorului şi starea de oxidare medie, cît şi între aciditate şi selectivitate faţă de anhidrida maleică.

ZIELINSKI, S., KIRSZENSZTEJN, P. şi WACHOWSKI, L., Acta Chim. Hung., **118**, nr. 4, apr. 1985, p. 341—348 şi 349—354.

A.W.

Descompunerea acidului formic pe catalizator de rodiu pe suport. Autorii au examinat descompunerea HCOOH pe catalizatori de Rh pe suport în reactor dinamic, în domeniul temperaturilor de 380—520 K. Principalul proces al descompunerii este dehidrogenarea, care urmează o cinetică de ordinul unu. Energia de activare a reacţiei este de 66—83 kJ/mol. Activitatea catalizatorilor scade pe baza vitezei specifice în ordinea următoare: Rh/TiO_2, Rh/Al_2O_3, Rh/MgO, Rh/SiO_2. Prezenţa CO în curentul de gaze inhibă considerabil reacţia. Autorii au studiat şi influenţa diferitelor pretratamente ale catalizatorilor. Determinările spectroscopice în IR efectuate in situ demonstrează existenţa pe suprafaţa catalizatorului, în cursul reacţiei, a HCOOH slab legat, a CO adsorbit şi a ionilor de format. Autorii au demonstrat că ionii de format superficiali se leagă nu de Rh, ci de suport. Stabilitatea acestor ioni de format a fost studiată de autori prin desorbţie termo-programată. Conform prezumpţiei autorilor, etapa cea mai lentă a descompunerii catalitice a acidului formic pe catalizatorii de rodiu pe suport este adsorbţia disociativă a HCOOH.

ERDÖHELYI, A. şi SOLYMOSI, F., Magy, Kém. Folyóirat, **91**, nr. 6, iun. 1985, p. 241—248.

A.W.

CHIMIE ANALITICĂ

Propagarea erorilor datelor de titrare a acidului fulvic. Mai multe metode au fost utilizate pentru măsurarea interacţiunilor între metale sub formă de urme şi substanţele humice, fără precizarea mărimii erorilor datelor rezultate la titrare. Luînd în considerare natura speciilor chimice ca măsură directă, majoritatea metodelor uzuale de titrare se pot clasifica în următoarele trei categorii: ioni metalici liberi, metale total labile şi metale legate la liganzi. Propagarea erorilor instrumentale întîmplătoare nu este uniformă într-un ansamblu de date de titrare şi se poate arăta că schema de propagare este o caracteristică a categoriei de metodă utilizată. S-au determinat deviaţiile standard pentru măsurători cu electrozi selectivi pentru ioni, stingerea fluorescenţei şi amperometrie la potenţial fix (fiecare reprezentînd o categorie de metode). S-a cuantificat propagarea erorilor în datele de titrare care au rezultat. Nici o metodă de titrare simplă nu furnizează date precise în toate domeniile de concentraţie şi o combinaţie de metode complementare conduce la cea mai bună caracterizare a legăturii unui metal cu o substanţă humică.

FISH, W. şi MOREL, M. M., Can. J. Chem., **63**, nr. 6, iun. 1985, p. 1185—1193.

T.S.

Un micro-electrod argint/sulfură de argint selectiv preparat prin tratamentul chimic al sîrmei de argint. Se descriu condiţiile de preparare şi performanţa unor electrozi cu dimensiuni mici, Ag/Ag_2S selectivi. Se arată comportarea analitică a unor asemenea electrozi (obţinuţi prin tratamentul chimic al unor sîrme de argint), pe baza unor curbe de potenţial-concentraţie, a potenţialului standard, a duratei de viaţă şi a selectivităţii electrodului. S-au determinat răspunsul şi selectivitatea electrozilor la Ag^+ şi S^{2-}, aceste caracteristici fiind comparate cu cele ale unui electrod Orion de argint/sulfură. din comerţ Au fost efectuate mai multe titrări pentru a evalua performanţele electrodului Ag/Ag_2S. Electrodul studiat poate fi utilizat ca un înlocuitor bun al electrodului argint/sulfură din comerţ, într-o largă varietate de sisteme analitice din practică.

RADIĆ, NJ. şi MARK, H. B., Jr., Croat. Chem. Acta, **58**, nr. 2, 21 iul. 1985, p. 179—188.

A.W.

Metodă analitică de înaltă sensibilitate pe bază de fluorescenţă prin excitare laser. Spectroscopia prin fluorescenţă, ca metodă analitică necomplicată, este deosebit de indicată pentru determinarea unor concentraţii mici. Prin utilizarea colorantului de fluorescenţă Perylen fotostabil se atinge cu excitare laser şi spectroscopie site-selection o sensibilitate de detectare de o moleculă colorant în 10^{14} molecule de solvent, adică 4.10^{-18} moli colorant. Sensibilitatea de detecţie depăşeşte cea realizată prin marcările radioactive. Prin etalonare cu linii Raman a mediului utilizat, se realizează la diluţia menţionată o precizie de 5%. Această metodă de analiză îşi găseşte utilizări, printre altele, în domeniul biochimiei.

LANGHALS, H., Chem. Ind., **108**, (XXXVII), nr. 7, iul. 1985, p. 470—472,

A.W.

CHIMIE ANORGANICĂ

Extracţia reniului la temperaturi ridicate cu trialchilamine din soluţii sulfurice. În procesul de prelucrare chimico-metalurgică a sulfurilor de cupru, reniul trece în ciclul de fabricaţie a acidului sulfuric, atingînd concentraţii de ordinul a 100—150 mg/l în acidul sulfuric de spălare. A fost pusă la punct o nouă tehnologie de extracţie a reniului din soluţii sulfurice cu trialchilamine în următoarele condiţii optime: concentraţia acidului sulfuric 200—400 g/l; temperatura de lucru 60—70°C; durata extracţiei 3—5 minute; raportul faza organică: faza apoasă = 1:1 pînă la 1:10. În aceste condiţii, randamentul de extracţie atinge valori de 95,7—98,2%.

GLADÎŞEV, V. P., ANDREEVA, N. N., KOVALEVA, S. V. ş.a., J. Prikl. Him., **58**, nr. 7, iul. 1985, p. 1462—1466.

G.G.

Sinteza şi studiul compuşilor intercalaţi oxidici ai grafitului. S-a determinat existenţa unei noi modificări a compuşilor oxigenaţi ai grafitului, care apare sub forma unor compuşi de interstiţie (compuşi intercalaţi). Compuşii au fost sintetizaţi prin tratarea unei suspensii de bisulfat de grafit $C_{24}^{+}HSO_4^{-} \cdot KH_2SO_4$ ($K \leqslant 2$) cu $KClO_3$, la temperaturi de 313—343 K. S-a cercetat structura noilor compuşi oxigenaţi cu ajutorul roentgenografiei de difracţie şi s-au determinat limitele de stabilitate ale acestora.

ZIATDINOV, A. M., ZELENSKI, I. V., UMINSKI, A. A. şi IPPOLITOV. E. G., J. Neorg. Him., **30**, nr. 7, iul. 1985, p. 1658—1664.

G.G.

Reacţia diborurii de magneziu cu H_2O, H_2O_2 şi acizi. Diborura de magneziu, MgB_2, a căpătat utilizări largi în producerea hidroborurilor şi în industria abrazivă, unde se foloseşte în sinteza nitrurii de bor cubice. S-a cercetat stabilitatea chimică a MgB_2 în unele medii agresive, stabilindu-se că diborura de magneziu prezintă o activitate chimică ridicată faţă de acizi (NHO_3, H_3PO_4, HCl, H_2SO_4). Acidul fluorhidric şi apa oxigenată descompun total diborura de magneziu. Cu apa, MgB_2 reacţionează slab. S-a studiat cinetica procesului de descompunere a MgB_2 în diferite medii şi s-au calculat valorile parametrilor cinetici ai reacţiilor.

LEAŞENKO, V. I., KOSOLAPOVA, T. I. şi SEREBREAKOVA, T. I., Izv. Akad. Nauk S.S.S.R., Neorg. Materiali, **21**, nr. 7, iul. 1985, p. 1133—1135.

G.G.

Studiul reacției RnO_2 cu oxizii de vanadiu. Oxizii complecși ai ruteniului cu elementele grupei a cincea intră în compoziția unei serii de materiale compozite, pentru sinteza cărora este necesară cunoașterea reacțiilor și a echilibrelor de fază din sistemul Rn-V.O. Folosind analizele în raze X, spectrală și de activare cu neutroni, s-a stabilit că în urma reacției RnO_2 cu VO_2 în vid, la temperatura de 850° C, se formează soluții solide cu structura rutilului, cu formula generală $Rn^{VI}_{1-x}\ V^{IV}_{x}\ O_2$ ($O \leqslant x \leqslant 0{,}95$). Stabilitatea în aer a acestor soluții solide scade cu creșterea valorii lui x. Reacția dintre RnO_2 și V_2O_5 în aer, la temperaturi de 750—1000° C, duce la formarea unei faze de tipul rutilului, cu formula Rn_2VO_6.

SORIKOV, I. S., VARFOLOMEEV, M. B., KORABLINA, E. A., ș.a., J. Neorg. Him., 30, nr. 7, iul. 1985, p. 1640—1644.

G.G.

CHIMIE ANORGANICĂ

Caracterizarea complecșilor de α- și β-fosfododecamolibdaților formați în soluții apoase ce conțin acetonitril, acetonă sau dioxan. Se știe că culoarea galbenă a fosfomolibdatului în soluții apoase este intensificată de prezența unor solvenți organici miscibili cu apă. Această colorație este atribuită formării modificației β a fosfododecamolibdatului (notat prescurtat β-fosfomolibdat). Autorii au studiat reacția de conversie a modificațiilor α și β ale fosfomolibdatului în soluții apoase ce conțin un solvent organic (acetonitril, acetonă sau dioxan). Ei au constatat că în absență sau în prezență în proporție sub 20% vol. solvent organic există, practic, numai modificația α în soluție. Cînd solventul organic este prezent în proporție de 30—60% vol., s-a putut constata formarea modificației β; fiind, însă, termodinamic instabilă, trece după un timp în modificația α, cu o viteză care depinde de concentrația solventului. Peste circa 65% vol. solvent organic, nu se mai formează modificația β și, în consecință, nici modificația α. Sînt recomandate procedurile și condițiile pentru prepararea individuală a celor două modificații ale fosfomolibdatului. Asupra fiecărei modificații a fost efectuată o reducere chimică cu diferite metale (nichel, fier, cobalt, plumb și cupru), în mediu de acetonitril, cînd rezultă speciile albastre respective. Izolarea lor s-a efectuat prin extracție, cel mai adecvat pentru acest scop fiind un adaos de cloroform în mediul de acetonitril. Au fost analizate spectrele de absorbție ale celor două modificații, atît în forma oxidată, galbenă, cît și în forma redusă, albastră. Sînt prezentate considerații cu privire la folosirea modificației β la determinarea spectrofotometrică a ionului fosfat.

HORI, T. și FUJINAGA, T., Bull. Chem. Soc. Jpn., 58, nr. 5, mai 1985, p. 1380—1385.

E.B.

SUBSTANȚE PURE. SEMICONDUCTORI

Creșterea și cercetarea proprietăților optice ale monocristalelor de $CuAlS_2$. Compusul $CuAlS_2$ face parte din categoria materialelor semiconductoare de tipul $A^{I}B^{III}C_2^{VI}$ și are cea mai mare lărgime a zonei interzise dintre toți compușii de tipul arătat. Folosind metoda reacțiilor chimice de transport, pornind de la elementele componente ale sistemului, la temperatura de 970—1000 K și sub un vid de 10^3 Pa, s-au sintetizat monocristale aciculare și tubulare de $CuAlS_2$. A fost determinată lărgimea zonei interzise și principalele caracteristici electronice ale cristalelor sintetizate.

BODNAR, I. V., KAROZA, A. G. și SMIRNOVA, G. F., Izv. Akad. Nauk S.S.S.R., Neorg. Materiali, 21, nr. 7, iul. 1985, p. 1107—1109.

G.G.

Mecanismul difuziunii impurităților de argint în sulfura de plumb. S-a cercetat pentru întîia oară procesul de difuziune a argintului, folosit ca element de aliere, în vederea imprimării unor proprietăți semiconductoare sulfurii de plumb. Procesul de aliere s-a efectuat în fiole închise, vidate, din cuarț. Comportarea impurității de argint în sulfura de plumb s-a determinat prin intermediul gradului de distorsionare a rețelei cristaline a PbS. Se emite ipoteza că procesul de difuziune a argintului în PbS este influențat de gradul de concentrație a golurilor în PbS.

SLINKINA, M. V., JUKOVSKI, V. M. și JUKOVSKAIA, A. S., Izv. Akad. Nauk S.S.S.R., Neorg. Materiali, 21, nr. 7, iul. 1985, p. 1103—1106.

G.G.

CHIMIE ORGANICĂ

Stabilizarea legăturii C = C cu grupări tioalchil. Efectul de stabilizare a unei grupe tioalchil asupra dublei legături olefinice a fost evaluat cu ajutorul valorilor ΔH^0 ale reacțiilor de izomerizare pentru cîteva sulfuri nesaturate în care dublele legături migrează de la poziția (β, γ) la (α, β). În acord cu aceste rezultate, efectul de stabilizare a unei grupe tiometil asupra dublei legături olefinice este aprox. 17 kJ mo^{-1}, cînd conformația s-*cis* este cea mai stabilă, și aprox. 14 kJ mol^{-1} pentru conformația s-*trans*. Efectul de stabilizare a unei grupe tioetil este aprox. 15 kJ mol^{-1}, iar efectele corespunzătoare ale tio-*terț*-butil și tiofenil sînt de aprox. 14 kJ mol^{-1}. S-a constatat astfel că stabilizarea descrește cînd dimensiunile grupelor tioalchil cresc.

VIRTANEN, R., Finn. Chem. Lett., 44, nr. 3—4, mart.-apr. 1985, p. 149.

T.S.

Sinteze organice și organometalice cu catalizatori de transfer de fază. Catalizatorii de transfer de fază sînt utilizați pentru producerea reacțiilor în care reactanții se găsesc în două faze lichide nemiscibile sau faze solid—lichid. Printre cei mai versatili catalizatori de transfer de fază sînt clorura de benziltrietilamoniu, clorura de tricaprilmetilamoniu și multe alte săruri cuaternare de amoniu. Capacitatea de extracție a perechilor de ioni $O+X^-$ în faza organică crește cu numărul de grupări $-CH_2-$. În cazuri speciale, cînd reacția se produce în sisteme bifazice solid-lichid, este avantajoasă folosirea eterilor-coroană drept catalizatori de transfer de fază. De asemenea, mai mulți reactivi lichizi, cum sînt DMF, DMA și hexametilfosforamidele, sînt incluși în această importantă clasă de catalizatori.

VANCHEESAN, S., J. Scient. Ind. Res., 44, nr. 2, febr. 1985, p. 75—79.

T.S.

O nouă metodă pentru prepararea unor derivați ai acidului 6-deoxi-6-halogen ascorbic. Tratarea acidului ascorbic (III) cu acid clorhidric în anhidridă acetică sau cu trifenilfosfin-N-cloro-succinimidă în dimetilformamidă a dat acid 6-deoxi-6-cloro-ascorbic (Ia). S-a constatat că, acidul ascorbic cu trifenilfosfină — tetrahalogenură de carbon (halogenură = clorură, bromură și iodură) în piridină sau dimetilformamidă a dat derivați corespunzători de acid 6-deoxi 6-halogen ascorbic.

SUSKOVIC, B., Croat. Chem. Acta, 58, nr. 2, 21 iul. 1985, p. 231—237.

A.W.,

Un nou tip de condensări aldolice catalizate de complecși de metale (II) ai unor esteri de α-aminoacizi și cu sisteme ai acestor complecși cu ciclodextrină. A fost studiată influența unor specii de metale tranziționale și a unor liganzi din catalizatori complecși asupra condensărilor aldolice ale *p*-nitrobenzaldehidei cu acetonă. Pentru metalul din complex, au fost testate săruri ai unor metale tranziționale din seriile unu și doi. În ceea ce privește liganzii chirali, s-a constatat că unii esteri ai α-amino-acizilor sînt eficiente pentru realizarea reacțiilor aldolice, cu inducție asimetrică. Cel mai eficient sistem catalitic s-a dovedit a fi complexul de zinc (II) al esterului etilic al tirosinei, Zn^{II}—L-TirOET, în metanol. În condiții blînde și neutre, din *p*-nitrobenzaldehidă și acetonă rezultă un produs de tip aldolic, anume 4-hidroxi-4-(4-nitrofenil)-2-butanona, în exces enantiomeric, pe lîngă unele produse de deshidratare, dar nu produse secundare. Condițiile optime pentru reacție s-au dovedit a fi: temperatura de 30—40°C și timp de reacție de 24 h. A fost observată influența pozitivă a ciclodextrinelor, mai ales a β-ciclodextrinei, asupra catalizatorului complex Zn^{II}—TirOEt. Raportul adecvat al ciclodextrinei (CD) în sistemul CD—Zn^{II}—TirOEt pare a fi 1:1:1.

WATANABE, K., YAMATA, Y. și GOTO, K., Bull. Chem. Soc. Jpn. 58, nr. 5, mai 1985, p. 1401—1406.

E.B.

Derivaţi superficial-activi ai acidului ricinoleic. Studiind dependenţa proprietăţilor substanţelor tensio-active de constituţia lor, adesea întreaga atenţie este concentrată asupra capătului hidrofil, capătul hidrofob fiind de importanţă minoră. Cercetarea timp de mulţi ani a substanţelor tensio-active obţinute din acizi graşi speciali a arătat, însă, că aceste capăte exercită o influenţă considerabilă asupra multor proprietăţi ale substanţelor tensio-active. Aceasta se referă nu numai la proprietăţile propriuzise ale substanţelor, ca spumarea, spălarea, purificarea şi emulsionarea, dar în special la compatibilitatea lor dermatologică şi toxicologică. Acidul ricinoleic, respectiv săpunurile şi trigliceridele sale, sînt de mult timp cunoscute ca substanţe foarte bine tolerate de piele, care posedă în parte şi caracteristici pronunţate de protecţie sau conservare a pielei. De aceea, este de un mare interes modul în care aceste proprietăţi pot fi transferate substanţelor tensio-active de sinteză. Aceasta s-a studiat atît la derivaţi anionici şi neionici, cît şi la derivaţi amfoteri şi cationici ai acidului ricinoleic, rezultatele găsite fiind uneori surprinzătoare.

HEIN, H., Fette-Seifen-Anstrichmittel, **87**, nr. 7, iul. 1985, p. 283—289.
A.W.

INGINERIE CHIMICĂ

Problematica modelului de logică de încredere a sistemelor de inginerie chimică legate în cascadă, 4. Caracterizarea matematică a scheletului SICh. În articol se arată modul de a construi un schelet de SICh (Sistem de Inginerie Chimică) din mulţimea de SICh care alcătuiesc o algebră Boole. Importanţa acestui fapt constă în aceea că, pe baza teoremelor enunţate, se pot interpreta rezultatele finale ale calculelor de algebră Boole efectuate cu SICh. Pe baza teoremei potrivit căreia, dacă o mulţime oarecare a SICh formează un schelet SICh, ea formează şi o algebră Boole, devine posibilă efectuarea de calcule de algebră booliană cu elementele scheletului SICh. Pentru interpretarea rezultatelor calculelor este necesar de sigur şi aceea ca, la rîndul lor, sistemul de ICh care formează o algebră Boole să formeze un schelet de SICh. Aceasta se arată de asemenea în lucrare. Se prezintă aşa-numita teoremă de bază a activabilităţii SICh, după care în scheletul de SICh, sistemele de ICh cu activitate comparabilă, şi numai acestea, se pot activa între ele. Se prezintă amănunţit structura logică a teoremei de bază, pentru a ieşi în evidenţă condiţiile răspunzătoare pentru valabilitatea teoremei de bază, condiţii ce pot fi asigurate prin măsuri tehnico-economice.

KISS-ZELENKINA, L., Magy. Kém. Folyóirat, **91**, nr. 6, iun. 1985, p. 280—282.
A.W.

Căderea de presiune în straturi de umplutură. Se prezintă o ecuaţie simplă, propusă pentru estimarea căderilor de presiune la curgerea fluidelor prin straturi de umplutură, variabile fiind numai vitezele de curgere şi densităţile fazelor lichidă şi gazoasă. Ceilalţi parametrii sînt incluşi sub formă de constante sau pot fi adăugaţi pentru anumite cazuri. Ecuaţia este reprezentată sub forma unei expresii matematice simple, adecvată pentru operarea pe calculator. O altă ecuaţie permite estimarea gradului de înecare.

HSU, S., Hydroc. Process., **64**, nr. 7, iul. 1985, p. 89—90.
T.S.

Tehnica adsorbţiei — un domeniu cu viitor. Adsorbţia prezintă mare atracţie în industrie deoarece: ea poate avea loc la temperatura ambiantă, deci în condiţii deosebit de favorabile din punct de vedere energetic; este adecvată şi pentru concentraţii foarte mici ale adsorbtivului din amestec dacă este prezent un adsorbant corespunzător; prin adsorbţie se pot separa atît componente individuale cît şi un amestec de componente; un tratament adecvat al adsorbanţilor influenţează favorabil adsorbţia. Valorificarea adsorbţiei în tehnică este în general numai atunci posibilă cînd componentele legate adsorbtiv pot fi îndepărtate de pe suprafaţa adsorbantului într-o etapă următoare, desorbţia. Majoritatea problemelor ivite în industrie sînt legate tocmai de această cuplare. În articol se discută principiile fundamentale ale adsorbţiei, atît cele tehnice, cît şi cele ştiinţifice. Întrucît eficienţa adsorbţiei depinde în mare măsură de adsorbant, discuţiile prezentate în articol se referă la tipurile de adsorbanţi, porozitatea şi suprafaţa specifică a acestora, densitatea, selectivitatea şi acţiunea catalitică a adsorbanţilor. În continuare sînt date exemple pentru cele două grupe de procese de adsorbţie aplicate în industrie: cazul cînd componentele ce trebuie separate adsorbtiv din amestec apar în concentraţii mari şi trebuie recuperate (instalaţia industrială este formată din adsorber, desorber şi etapa de separare) şi cazul cînd într-un amestec sînt prezente componente în concentraţii mici şi, din motive de securitate pentru mediul înconjurător trebuie separate şi transformate în substanţe nedăunătoare (instalaţia industrială este formată din adsorber, desorber şi reactor). Întrucît posibilităţile de viitor ale adsorbţiei depind nu numai de dezvoltarea dirijată a adsorbanţilor de mare performanţă, ci şi de dezvoltarea unor instalaţii de adsorbţie de mare performanţă specifică, în ultima parte a articolului sînt prezentate cele mai importante tipuri de adsorbere, cu indicarea unor tendinţe de viitor.

BRAUER, H., Chem.-Ing.-Tech., **57**, nr. 8, aug. 1985, p. 650—663.
E.B.

Alegerea solventului la extracţia lichid/lichid sub aspecte fizico-chimice. Pentru alegerea unui solvent pentru extracţia lichid/lichid trebuie cunoscute anumite date fizice, comportarea chimică, precum şi anumite condiţii economice, logistice etc. O înaltă selectivitate şi capacitate ale solventului sînt criterii importante, dar nu unice unui solvent adecvat. Concludent pentru alegerea solventului este determinarea coeficientului de activitate interfacială. Acesta poate fi determinat în parte prin metode de aproximare. În articol sînt discutate principalele probleme legate de: extracţia ca operaţie de separare de un solvent, alegerea reactantului la extracţii reactive, însemnătatea factorului de separare, criterii ce trebuie adoptate pentru alegerea solventului, caracteristice fizice pentru solvent şi însemnătatea lor pentru alegerea solventului (constanta dielectrică, dipolmomentul, polarizabilitatea, parametrul de dizolvare, indicii donor/acceptor, valorile $E_T(30)$, acestea din urmă referindu-se la proprietăţile de donor şi de acceptor ale solventului şi reprezentînd o măsură pentru polaritate.

HAMPE, M. J., Chem.-Ing.-Tech., **57**, nr. 8, aug. 1985, p. 669—681.
E.B.

Utilizările gazelor din aer, a dioxidului de carbon şi a amestecurilor de gaze în domeniul extracţiei la presiune ridicată. Extracţia la presiuni ridicate este un procedeu termic de separare, la care se utilizează gaze comprimate drept solvenţi. Instalaţiile industriale construite pînă în prezent funcţionează în cea mai mare parte în domeniul industriei alimentare (de exemplu prepararea cafelei şi a ceaiului fără cofeină, obţinerea extractelor de hamei şi de mirodenii). Aceasta se explică printre altele prin aceea că CO_2 reprezintă un solvent caracterizat atît prin proprietăţi fizico-chimice avantajoase, cît şi prin intensivitate fiziologică absolută. Pentru probleme de separare în alte ramuri industriale (de exemplu chimie şi petrochimie) se oferă un mare număr de solvenţi gazoşi organici şi anorganici. Tuturor acestora le este comun avantajul tehnologic că proprietăţile lor pot fi variate între limite largi prin schimbări de temperatură şi de presiune. Amestecurile de gaze mai oferă şi alte posibilităţi. Capacitatea de dizolvare şi selectivitatea gazelor sînt influenţate de anumiţi aditivi, putînd fi astfel realizate variante tehnologice optime sub aspect economic.

GÄHRS, H. J., Chem. Ind., **108**, (XXXVII), nr. 7, iul. 1985, p. 477—479.
A.W.

Cu privire la selectarea aparatelor pentru distilarea moleculară pe cale scurtă. Multe substanţe sînt supuse la temperaturi ridicate unor reacţii chimice nedorite, cum sînt descompuneri, polimerizări sau izomerizări. Ca urmare, ele trebuie distilate în condiţii speciale. O temperatură scăzută şi o durată scurtă de contact a substanţei ce trebuie distilată cu suprafaţă încălzită sînt condiţii pentru distilarea moleculară. În articol sînt discutate criteriile esenţiale pentru selectarea diferitelor tipuri de aparate pentru distilarea moleculară pe scară scurtă. Dimensiunile principale ale acestor aparate pot fi determinate pe baza datelor cu privire la evaporarea la suprafaţă, în vid. A fost stabilit un algoritm pentru dimensionarea aparatelor uzuale de distilare moleculară pe cale scurtă, adică a aparatelor cu evaporator cilindric dispus central în interiorul unui distilator. Metodica de calcul propusă a fost verificată cu ajutorul unor cercetări asupra vitezei de distilare care a fost determinată într-o instalaţie de distilare moleculară corespunzătoare, una pilot şi una industrială. Faptul că eroarea relativă medie obţinută în instalaţia-pilot este de 6,5%, iar în cea industrială ea este de 11% duce la concluzia că metodica propusă este adecvată a fi aplicată în practică pentru calcularea dimensiunilor principale de aparate pentru distilarea moleculară pe cale scurtă.

KAWALA, Z., Chem.-Tech. (Leipzig), **37**, nr. 8, aug. 1985, p. 323—326.

E.B.

Un nou procedeu de amestecare cu consum mic de energie pentru obţinerea şi prelucrarea polimerilor. Topiturile şi soluţiile de polimeri sînt lichide cu o vîscozitate extraordinar de ridicată şi de cele mai multe ori cu o comportare la curgere structur-vîscoasă. Proprietăţile şi aspectul produselor finite sînt în mare măsură influenţate de procesele de amestecare, schimb termic, variaţia în timp a temperaturii şi solicitările la forfecare în toate fazele de obţinere, de la polimerizare pînă la prelucrare. Procese de amestecare au loc încă în timpul polimerizării. Mai toate materialele plastice trebuie prelucrate şi ulterior (degazare, amestecare cu aditivi), pentru a dobîndi caracteristicile dorite de tehnica utilizării. De regulă, o ultimă etapă de prelucrare o constituie un proces de granulare. Amestecătoarele statice au fost elaborate iniţial ca malaxoare în flux pentru industria de fibre, dar în domeniul obţinerii şi prelucrării materialelor plastice ele s-au impus abia recent la scară industrială, din cauza lipsei unui amestecător adecvat. Datorită acestei tehnici noi de utilizare, sînt posibile economii de cheltuieli de investiţii şi de energie. Se dă ca exemplu energia de acţionare specifică instalată pentru o instalaţie de prelucrare, care poate fi redusă la numai 0,01—0,02 kWh/kg, în timp ce un extruder cu degazare necesită în acelaşi scop 0,1—0,2 kWh/kg.

STREIFF, F. A. şi SCHNEIDER, G., Chem. Ind. **108** (XXXVII), nr. 7, iul. 1985, p. 473,—476.

A.W.

Alegerea şi funcţionarea unor condensatoare de abur în instalaţii din industria chimică. Costurile mereu crescînde ale energiei au condus la dezvoltarea unor procedee mai intensive din punctul de vedere al investiţiilor şi mai favorabile din punct de vedere energetic. O posibilitate în acest sens o reprezintă introducerea unor compresoare mecanice de abur. Aici, entropia conţinută în vaporii de solvent, care de obicei este îndepărtată prin intermediul apei de răcire, şi deci nu mai este valorificată, este trecută la un nivel superior prin adaos de energie mecanică, pentru a fi valorificată în acelaşi loc sau alt loc al procesului. Pe lîngă întroducerea compresoarelor la concentrare, cristalizare prin vaporizare, distilare şi rectificare, un alt domeniu al folosirii lor în măsură crescîndă îl reprezintă sarcini complexe, cum este cuplarea unor coloane de separare cu etape de evaporare. În acest caz, costurile pentru întregul proces sînt reduse nu numai prin recircularea aburului — economie de energie — ci şi prin reducerea cantităţii de apă reziduală contaminantă. În industria chimică se folosesc de obicei condensatoare radiale pentru condensarea aburului, ţinînd seamă de fluxurile de volume relativ mici. În cazuri de presiuni scăzute sînt indicate condensatoarele radiale de turaţie mare, întrucît costurile de investiţii sînt sensibil mai mici. Pentru determinarea economicităţii în cazul introducerii de condensatoare de abur, pe lîngă economisirea posibilă de energie, specifică pentru fiecare caz în parte, importanţă decisivă are şi consumul de energie pentru compresie. În cazul unui exemplu de integrare directă a unei compresii de abur în cadrul unui procedeu industrial cu diferite fluxuri de recirculare (cuplarea unei coloane de separare cu etapa de evaporare) se descrie pe larg şi reglarea necesară rezultată prin cuplarea etapelor. De asemenea se atrage atenţia asupra necesităţii de a instala un sistem de supraveghere a compresoarelor.

MANGARTZ, K.-H. şi HANDI, R., Chem.-Ing.-Tech., **57**, nr. 8, aug. 1985, p. 664—668.

E.B.

Cu privire la determinarea structurii stratului de barbotare în reactoarele de tip coloană. Pentru realizarea proceselor de polimerizare continuă în strat gazos, în ultimul timp se utilizează reactoare de barbotare polietajate de tip coloană. Un parametru cu rol hotărîtor asupra randamentului de funcţionare a acestor aparate îl constituie conţinutul de gaze în faza lichidă, în diferite compartimente ale coloanei verticale. A fost dedus un mod de calcul pentru determinarea condiţiilor optime de funcţionare a stratului de barbotare, care permit stabilirea consumurilor necesare de fază lichidă şi fază gazoasă şi determinarea nivelului tuburilor de deversare dintre compartimente. Se dă modul de calcul necesar pentru proiectarea reactoarelor de tipul cercetat.

KAŞENKOV, N. I. şi REUSOV, A. V., J. Prikl. Him., **58**, nr. 7, iul. 1985, p. 1508—1512.

G.G.

INGINERIE CHIMICĂ

Tehnica de măsurare pentru caracterizarea unor reactoare pentru gaz/lichid. Această tehnică a înregistrat în ultimul timp simţitoare îmbunătăţiri datorită faptului că pentru descrierea proceselor fizico-chimice se tinde la folosirea aşa-numitelor modele structurale pentru reactoare. Lipsesc, însă, date experimentale sigure, necesare pentru dezvoltarea unor asemenea modele. Aceasta a condus la o activitate intensificată în domeniul tehnicii de măsurare pentru caracterizarea reactoarelor gaz/lichid. Proprietăţile reactoarelor multifazice se pot clasifica în: proprietăţi ale fazelor şi interacţiunea lor (dinamica fluidelor); procese de transport şi interacţiunea lor cu dinamica fluidelor; reacţii chimice şi interacţiunea lor cu dinamica fluidelor şi cu procese de transport. În articol sînt considerate numai cîteva metode care au fost dezvoltate în ultimul timp pentru caracterizarea reactoarelor gaz/lichid. Astfel, pentru caracterizarea proprietăţilor fazelor şi interacţiunii lor, metodele discutate se referă la profilul de viteză şi turbulenţa fazei continue (lichidul) precum şi la conţinutul, mărimea şi viteza fazei disperse (bule). Pentru procese de transport, sînt discutate metode referitoare la amestecare şi la transportul de masă prin limita de faze (suprafaţa de schimb de masă şi schimbul de masă). Se face observaţia că, deşi în ultimul timp tehnica de măsurare a făcut progrese mari, mai lipsesc metode sigure care să fie aplicate în timpul reacţiei şi fără perturbarea stării reactorului. Se fac propuneri pentru îmbunătăţirea acestei situaţii.

SCHÜGERL, K., LÜBBERT, A., KORTE, TH. şi DIEKMANN, J., Chem.-Ing.-Tech., **57**, nr. 8, aug. 1985, p. 641—650.

E.B.

INDUSTRIE ANORGANICĂ

Influenţa condiţiilor de modificare a suprafeţei dioxidului de titan pigment asupra caracteristicilor de absorbant şi catalizator ale acestuia. În vederea reducerii efectului distructiv fotochimic ce se exercită asupra particulelor de TiO_2 pigment, suprafaţa particulelor de TiO_2 a fost modificată prin depunerea pe acestea a unei micropelicule de hidroxid de aluminiu, operaţie ce se efectuează

din soluţii de aluminat de sodiu. S-a stabilit că particulele de TiO_2 pigment modificate cu hidroxid de aluminiu, se caracterizează prin proprietăţile de absorbţie şi catalitice relativ scăzute în raport cu medii organice. În consecinţă, pigmenţii modificaţi se recomandă să fie utilizaţi în dispersii organice, de exemplu în vopsele, în vederea stabilizării proprietăţilor lor reologice.

BEKKERMAN, L. I. şi SARONOV, G. E., J. Prikl. Him., **58**, nr. 7, iul. 1985, p. 1482—1485.

G.G.

Sistemele $NH_2CONHCH_2OH-Na_2SO_4-H_2O$ şi $(NH_2ONH)_2$ la 30°C. Sistemele formate din monometilenuree şi metilendiuree cu sulfat de sodiu şi apă prezintă interes pentru fabricarea îngrăşămintelor chimice cu durată prelungită de activitate în soluri. Au fost trasate diagramele de echilibru la 30°C ale sistemelor arătate şi au fost caracterizaţi compuşii definiţi care se formează în cadrul sistemelor.

NABIEV, M. N., SKRÎPNIK, I. G., USMANOV, S. ş.a., J. Neorg. Him., **30**, nr. 7, iul. 1985, p. 1871—1876.

G.G.

Materii prime pentru industria polimerilor. Producţia de polimeri este aproape exclusiv bazată pe hidrocarburi ca materii prime. Există necesitatea de a găsi noi căi care să conducă la reducerea dependenţei industriei polimerilor de petrol şi gaze naturale. Lucrarea trece în revistă metode individuale de obţinere a materialelor de bază pornind de la cărbune şi de la biomase. De asemenea pune în evidenţă importanţa reciclării materialelor plastice, filmelor, fibrelor şi elastomerilor din reziduurile industriale. Aceasta este complicată de procesele de colectare şi separare a diferiţilor polimeri. Reciclarea poate fi grupată în patru categorii: obţinerea unui produs de calitate similară cu produsul original, utilizînd metode standard de fabricare a materialelor plastice; realizarea unui produs de calitate inferioară produsului original; descompunerea în vederea obţinerii unor chimicale care vor sta la baza producerii de materiale plastice; utilizarea energiei rezultate prin incinerarea materialelor plastice reziduale.

KUMAR, G. S., KALPAGAM, V. şi NANDI, U. S., J. Scient. Ind. Res., **44**, nr. 3, mart. 1985, p. 143—149.

T.S.

Stabilitatea termică a topiturilor pe bază de compuşi amidici, folosită drept criteriu pentru alegerea intensificatorilor pentru fixarea rapidă a coloranţilor. Pe baza comparaţiei dintre vitezele de descompunere termică a ureei, biuretului şi diciandiamidei, la temperaturi de peste 200°C, s-au putut trage concluzii asupra utilizării acestora drept intensificatori în procesul de fixare termică a coloranţilor pe materiale textile. S-a stabilit că în procesele de fixare a coloranţilor la temperaturi ridicate, de 200—240°C, se recomandă utilizarea biuretului şi a diciandiamidei, care se caracterizează printr-o stabilitate termică mai ridicată decît cea a ureei. Introducerea biuretului şi a diciandiamidei în procesul de fixare rapidă a coloranţilor duce la creşterea cu 2—30% a randamentului de utilizare a coloranţilor de dispersie.

KOKŞAROV, S. A., MORÎGANOV, A. P. şi MELNIKOV, B. N., Izv. Vîşih Ucebn. Zavedenii, Him. Him. Tehnol., **28**, nr. 6, iun. 1985, p. 80—84.

G.G.

PETROCHIMIE

Producerea poliolefinelor prin reacţie în fază gazoasă. Efectuarea polimerizării olefinelor în fază gazoasă permite eliminarea etapei de separare a polimerului din mediul de reacţie lichid, prin aceasta obţinîndu-se cel mai simplu sistem de polimerizare. Există trei tipuri de procese de polimerizare în fază gazoasă aplicate în instalaţii comerciale: reactor cu strat fluidizat, reactor vertical cu agitare şi reactor orizontal cu agitare. Dintre acestea, primul se remarcă prin simplitatea construcţiei utilajului, compensată însă de volumul mare de gaz ce se recirculă pentru preluarea căldurii şi costul compresoarelor de recirculare. Recentele îmbunătăţiri aduse proceselor de obţinere a polietilenei de înaltă şi joasă densitate şi a polipropilenei sînt prezentate însoţite de criteriile de estimare a costurilor de producţie.

SINCLAIR, K. B., Hydroc. Process., **64**, nr. 7, iul. 1985, p. 81—83.

T.S.

Obţinerea de alchilate uşoare prin alchilarea, catalizată de HF, a unor fracţiuni propenă-butenă cu izobutan. Tendinţa spre obţinerea de alchilate cu conţinut redus de plumb, respectiv lipsite de plumb, şi cît mai sărace în compuşi aromatici a îndreptat atenţia spre intensificarea şi modificarea unor procese de cracare şi alchilare. Benzinele de alchilare se obţin prin alchilarea, catalizată de acid, a olefinelor C_3-C_5 cu izobutan. Întrucît conţinutul în componente cu punct de fierbere jos reprezintă un criteriu de calitate important, mai ales pentru cifra octanică frontală a carburantului pentru motoare, mărirea proporţiei acestora în alchilat prezintă deosebit interes. Fabricarea de benzine de alchilare folosind propenă drept componentă olefinică conduce la formarea ireversibilă de propan, de unde necesitatea existenţei unui depropanor. Posibilităţile folosirii propenei fără a fi necesară operaţia de depropanare este discutată în articol pe baza rezultatelor obţinute la instalaţia de alchilare de la VEB Petrolchemisches Kombinat Schwedt (R.D.G.), intrată în funcţiune în 1981. Evaluarea matematică cu privire la hidraulica coloanelor, la îndepărtarea căldurii de la reactor şi la modul de acţiune a parametrilor principali ai procesului au condus la următoarele condiţii pentru alchilarea fracţiunilor propenă-butenă cu izobutan, catalizată de HF: temperatură de reacţie — 31°C; raportul volumar izobutan-olefină — 20:1; concentraţia de acid (HF) — 88—92%; proporţia de propenă în materia primă olefinică — 20—30%. Sînt comparate proprietăţile benzinelor de alchilare obţinute din amestecuri de propenă—butenă cu cele ale benzinelor de alchilare obţinute din butene. Sînt evaluaţi factorii care influenţează cifra octanică a benzinelor.

ZEISELER, F.-D., SCHÜTTER, H., HÖFNER, E., LEHMANN, O., BOHLMANN, D. şi MIETCHEN, R., Chem.-Tech., **37**, nr. 8, aug. 1985, p. 327—328.

E.B.

Obţinerea de chimicale de laborator şi fine în VEB Petrolchemisches Kombinat Schwedt. 2. Acetonitril — solvent pentru spectroscopia în UV şi cromatografia de lichide la presiune ridicată. Pe baza proprietăţilor sale de bun solvent, şi spectrului său în UV favorabil, acetonitrilul este folosit în cantităţi mari pentru cercetări spectroscopice şi procedee de cromatografie de lichide. Purificarea lui în laborator este, însă, laborioasă şi legată de pierderi de substanţă. În articol se descrie un proces continuu pentru purificarea acetonitrilului. El constă în oxidarea cu aer a acetonitrilului catalizată de oxizi micşti (oxid de Fe—Bi—Mo pe SiO_2), cînd impurităţile importante trec în compuşi care pot fi îndepărtaţi cu uşurinţă. Astfel, alcoolul alilic trece în acroleină, care se îndepărtează distilativ. Pentru îndepărtarea nitrililor nesaturaţi şi a oxazolului se aplică un tratament cu permanganat de potasiu solid. O distilare finală imprimă acetonitrilui puritatea urmărită pentru determinări spectroscopice şi cu cromatografie de lichide. Este descrisă instalaţia-pilot proiectată şi realizată pe baza rezultatelor experimentale.

PAVEL, D., SCHALLER, W., HEBICH, H., REINHARD, J., KNAAK, K.-E. şi STASCHOK, A., Chem.-Tech. (Leipzig), **37**, nr. 8, aug. 1985, p. 328—330.

E.B.

POLUARE. APE REZIDUALE

Elaborarea unui nou procedeu de denocivizare a amestecurilor de oxizi de azot şi oxizi de carbon. Pentru un mare număr de instalaţii moderne, chimice şi energetice, a devenit deosebit de actuală problema denocivizării unor amestecuri gazoase uscate, care conţin oxizi de azot (N_2O, NO, NO_2) şi oxizi de carbon (CO, CO_2). S-a cercetat absorbţia acestora pe zeoliţi stabili la acţiunea acizilor

și a fost elaborat un nou procedeu, care asigură absorbția amestecurilor gazoase arătate, precum și desorbția ulterioară a NO_2 reținut. Tehnologia se bazează pe folosirea drept absorbant a H-mordenitului, la temperatura de lucru de 400—450°C.

PUZANOV, I. S., DANILOV, I. F., KEFER, R. G. și AMIROVA, S. A., Izv. Vissih Ucebn. Zavedenii, Him. i Him. Tehnol., **28**, nr. 6, iun. 1985, p. 67—69

G.G.

PROTECȚIA MUNCII

Formarea neintenționată de substanțe toxice în laboratoare și uzine. În partea introductivă a articolului se dau definiții esențiale pentru înțelegerea toxicității substanțelor. În afară de valoarea MAK (= concentrația maximă admisibilă în aer la locul de muncă) și reciproca ei, se introduce și noțiunea de pG = lg (MAK/concentrația de saturație). Sub formă tabelară sînt indicate date fizice, toxicologice și de igienă a muncii pentru unele substanțe. Majoritatea articolului este consacrată tratării unor exemple privind formarea de substanțe toxice în practica de laborator și de uzină și anume, de: metilizocianat, policlordibenzodioxine și -dibenzofurane, dimetilmercur, arsină, fosgen, diazometan, bis (clormetil) eter. Pentru metilizocianat (pG = 7,6), dimetilmercur (pG = 8,1), arsină (pG = 7,5), fosgen (pG = 6,9), diazometan (pG = 6,6), bis (clormetil) eter (pG = 7,6) (valorile pG se referă la 20°C), exemplele de formare sînt date și în formă tabelară, pentru ultima substanță dîndu-se separat valori privind formarea din aldehidă formică și HCl. Lucrarea are ca scop și stimularea studierii chimiei otrăvurilor și se subliniază în încheiere că, chimia cu produsele ei este și rămîne una din bazele principale ale menținerii și dezvoltării în continuare a standardului nostru de viață, iar protecția mediului ambiant poate fi asigurată nu împotriva chimiei, ci numai cu ajutorul ei.

LOHS, K., SWART, H. și JUNGHANS, A., Z. Chem., **25**, nr. 6, iun. 1985. p. 197—206.

A.W.

DIVERSE

Flotația minereului de sulfură de plumb. Interacțiunea dintre ionul de etilxantat și suprafața solidă este de mare importanță în flotația sulfurilor minerale. S-a studiat echilibrul de suprafață în sistemul etilxantat-sulfură de plumb, utilizînd polarografia în puls diferențial. Tehnica reflexiei interne în IR a fost folosită pentru a examina legăturile de suprafață ale xantatului pe sulfura de plumb. Flotabilitatea — cel mai important parametru în studiile de flotație — a fost testată prin experiențe de microflotație. Mecanismul de reacție observat în acest sistem este de schimb ionic. Cantitatea de xantat ce reacționează s-a constatat să fie dependentă de raportul dintre concentrația ionului sulfură și pătratul concentrației ionului xantat. Astfel, optimizarea flotației sulfurii de plumb cu etilxantat poate fi realizată controlînd concentrația ionilor sulfură și xantat din soluție.

LEPPINEN, J., și RASTAS, J., Finn. Chem. Lett., **44**, nr. 3—4, mart.-apr. 1985, p. 155.

T.S.

Solubilizarea cărbunelui prin alchilare. Sînt trecute în revistă lucrări recente privitoare la solubilizarea cărbunelui în scopul determinării structurii sale și obținerii unui combustibil lichid. Prin hidrogenare, partea organică din cărbune poate fi dizolvată complet. Extracția în solvent dă de asemenea rezultate satisfăcătoare. Aceste procese sînt complicate primul, de un echipament pretențios, iar al doilea, de probleme legate de filtrare. S-a încercat dizolvarea cărbunelui prin metoda de alchilare polianionică sau prin metoda de alchilare Friedel-Crafts. Este interesant de găsit metoda prin care cărbunele poate fi solubilizat în condiții mai puțin severe decît cele implicate de procesele convenționale astfel ca să se poată obține mai departe conversia la un combustibil sintetic lichid.

SHARMA, K. P. și KRISHNA MURTHY, V. A., J. Scient. Ind. Res., **44**, nr. 1, ian. 1985, p. 20—24.

T.S.

Reometrie — o unealtă pentru asigurarea calității în cosmetică. Referatul se adresează, înainte de toate, celor care lucrează în domeniul cosmeticii și nu sînt reologi; în acest scop, el dă noțiuni de bază privind comportarea reologică și recapitulează noțiunile și definițiile cele mai uzuale din reologie; se schițează apoi utilizările practice legate de asigurarea calității și stabilitatea la depozitare a produselor cosmetice, pentru ca, în final, să arate cum se pot evita sursele posibile de erori în experimentul reologic. Reometria prezintă în practică o unealtă multilaterală pentru determinarea proprietăților fizico-chimice ale produselor cosmetice. În condițiile unui echilibru, măsurătoarea reologică reprezintă o metodă de testare valoroasă, ușor aplicabilă. Dar și în situații de neechilibru, ca de exemplu la procedee de preparare, comportarea la deformare a amestecului de substanțe permite un control sigur al procesului de producție. În fiecare caz, determinările reologice constituie o diagnoză, care poate fi folosită drept standard analitic.

BORON-RETTORE, P., SEIFEN-ÖLE-FETTE-WACHSE, **111** (81), partea I-a: nr. 9, 5 iun. 1985 p. 283—285; partea a II-a: nr. 10, 28 iun. 1985 p. 323—326.

A.W.

CONSILIUL NAȚIONAL AL INGINERILOR ȘI TEHNICIENILOR
Comisia de chimie analitică

Organizează în perioada ianuarie—iunie 1986 următoarele conferințe:

29 IANUARIE 1986:

„Spectrometria Raman-Laser", de Al. Butucelea, ICECHIM, București, Centrul de Chimie Fizică.

26 FEBRUARIE 1986:

„Aspecte actuale asupra sensorilor enzimatici și de tip țesut", de A. Ciucu, Institutul Politehnic — București.

26 MARTIE 1986:

„Cromatografia de reextracție", de A. Pisoschi, Centrul de Cercetare, Inginerie Tehnologică și Proiectare pentru Metale Radioactive și Rare, Măgurele, București.

23 APRILIE 1986:

„Cromatografia ionică", de V.A. Ilie, ICECHIM — București.

28 MAI 1986:

„ Aspecte actuale ale extracției cu solvenți", de Al. Nacu, Institutul Politehnic—Iași.

25 IUNIE 1986:

„Chimia analitică în România", de G. E. Baiulescu, Institutul Politehnic—București și P. Gh. Zugrăvescu — Ministerul Industriei Petrochimice.

Conferințele vor avea loc în sala din Calea Victoriei nr. 118, etaj 1, orele 14

Index alfabetic pe autori

A

Abrudean, M., *5*, p. 419; *8*, p. 731
Adomnică, L., *8*, p. 708
Aelenei, N., *2*, p. 150; *3*, p. 223; *6*, p. 523; *12*, p. 1125; p. 1130
Ahmed, K., *11*, p. 1029;
Alexandroaiei, M., *4*, p. 310; *8*, p. 727
Andrei, C. *12*, p. 1103
Andrei, G. *12*, p. 1103
Anghelescu, A., 6, p. 549; *8*, p. 747
Angelescu, I., *7*, p. 624
Anghel, C., *3*, p. 226
Anghel, D. F., *8*, p. 747; *8*, p. 751
Antohi, N., *5*, p. 397; *6*, p. 523
Anton, E., *12*, p. 1103
Apostolescu, M., *9*, p. 839
Ariton, A. M., *7* p. 597
Arsene, M., *8*, p. 719, *12*, p. 1109
Arvay, Z., *4*, p. 299
Avram, R., *5*, p. 435
Avramescu, F., *7*, p. 594
Axente, D., *5*, p. 419, *8*, p. 731

B

Bacaloglu, R., *3*, p. 213
Baciu, L., *7*, p. 660
Badea, L., *3*, p. 237
Balasanian, I., *8*, p. 758
Balcan, M., *2*, p. 107
Balint, A., *2*, p. 154
Bartha, E., *4*, p. 299
Bay, E., *8*, p. 719
Băldea, A., *5*, p. 419; *8*, p. 731
Bădău, E., *10*, p. 889
Bădica, D., *4*, p. 326
Bădoiu, L., *8*, p. 747
Bălan, V., *8*, p. 745; *11*, p. 1039
Bălăccanu, M., *7*, p. 651
Bălăceanu, V., *7*, p. 651
Băloiu, L. M., *6*, p. 549
Bănică, F. G., *1*, p. 64; *10*, p. 959
Bărbulescu, E., *4*, p. 295; *6*, p. 485; *7*, p. 656; *11*, p. 985
Bărbulescu, N., *3*, p. 197; *4*, p. 295, *6*, p. 485; *11*, p. 985
Bărbulescu, V., *7*, p. 594
Beizadea, G., *3*, p. 240; *5*, p. 430
Bejan, C., *6*, p. 518
Belcu, M., *9*, p. 818; *10*, p. 906
Beldie, C., *3*, p. 223; *6*, p. 523
Beştiuc, I., *7*, p. 621, *12*, p. 1146
Beu, L., *5*, p. 400; *6*, p. 496; *8*, p. 704
Bidian, V., *8*, p. 731
Bîrzescu, M., *9*, p. 832
Bogdanova, T. I., *10*, p. 942
Bold, A., *6*, p. 554
Bolocan, I., *2*, p. *101*
Bonciocat, N., *7*, p. 660
Bora, G, *5*, p. 400, *6*, p. 496; *8*, p. 704
Borca, S., *7*, p. 660
Borda, M., *7*, p. 660
Bornaz, C., *3*, p. 220
Botea, M., *4*, p. 324, *12*, p. 1138
Botezatu, A., *6*, p. 518
Brăgărea, S., *7*, p. 589
Breazu, D., *6*, p. 496; *7*, p. 617; *8*, p. 704; *8*, p. 760
Brînzoi, V., *11*, p. 1029
Budeanu, C., *4*, p. 318, *5*, p. 397; *11*, p. 990
Bujoreanu, D., *11*, p. 1039
Buruiană, T., *7*, p. 621
Burzo, E., *12*, p. 1116
Buzaşiu, A., *9*, p. 863
Buzaş, A., *7*, p. 667

C

Calul, N., *12*, p. 1130
Calistru, C., *5*, p. 423, *8*, p. 735, *11*, p. 1014
Caraculacu, A., *7*, p. 621; *12*, p. 1146
Carp, O., *1*, p. 13
Carpov, A., *4*, p. 303; *7*, p. 603
Cartianu, D., *2*, p. 126
Căluşaru, A., *3*, p. 207; *5*, p. 411, *10*, p. 911
Căproiu, R., *2*, p. 120
Cătuneanu, R., *6*, p. 518
Chipară, M., *12*, p. 1116
Ciobanu, C., *1*, p. 13;
Ciocăzanu, I., *3*, p. 220; *12*, p. 1099
Ciomîrtan, D., *10*, p. 954
Ciomoş, F., *5*, p. 406; *6*, p. 503; *7*, p. 628
Ciopec, M., *11*, p. 1029
Ciubotariu, D., *3*, p. 252
Ciugudeanu, M., *7*, p. 667
Ciugureanu, C., *4*, p. 318; *5*, p. 397; *11*, p. 990
Ciupe, R., *3*, p. 264
Cîmpeanu, A., *12*, p. 1103
Cîmpeanu, I. *10*, p. 894
Cocheci, V., *2*, p. 117, *4*, p. 324
Cociaşu, C. A., *2*, p. 93
Cocu, F., *3*, p. 197
Colţea, P., *11*, p. 995
Condeiu, C., *4*, p. 299
Constantin, D., *4*, p. 340; *9*, p. 836
Constantinescu, V., *12*, p. 1103
Corobea, M., *2*, p. 93
Costăchescu, D., *12*, p. 1150
Costea, E., *4*, p. 321
Costov, I., *4*, p. 362
Cotar, M., *2*, p. 107
Cotarcă, L., *3*, p. 252
Cotarcă, M., *3*, p. 252
Cotora, E., *8*, p. 760
Craiu, C., *2*, p. 117, *4*, p. 324; *7*, p. 624
Crăciun, C., *1*, p. 26
Creţu, S., *2*, p. 107; *5*, p. 435
Cristea Anghel, V., *3*, p. 226
Crişan, D., *5*, p. 461
Crişan, M., *5*, p. 461
Crînguş, E., *5*, p. 435
Cruceanu, M., *4*, p. 310, *6*, p. 554, *8*, p. 727
Cuiban, F., *2*, p. 101, *4*, p. 359
Cutcutache, A., *3*, p. 237
Cuza, O., *3*, p. 220; *4*, p. 295; *5*, p. 389; *6*, p. 485; *11*, p. 985; *12*, p. 1099

D

Dan, E., *7*, p. 656
Danciu, V., *3*, 243, *7*, p. 603
Daragiu, E., *2*, p. 120
David, V., *10*, p. 954
Dăneţ, A. F., *9*, p. 856
Dăscălescu V., *3*, p. 240; *5*, p. 430
Deaky, A., *1*, p. 37
Dincă, V., *6*, p. 549
Dinu, G., *7*, p. 585
Dinu, M., *2*, p. 145; *6*, p. 509; *8*, p. 722; *12*, p. 1113
Dobre, E., *7*, p. 613
Dobre, T., *11*, p. 1021
Dobrescu, V. *12*, p. 1103
Dodon, V., *10*, p. 942
Dogaru, V., *2*, p. 120
Dragoş, S., *1*, p. 37
Drăgan, D., *4*, p. 303
Drăghici, C., *6*, p. 490
Duca, A., *6*, p. 515
Dulămiţă, N., *9*, p. 823; *11*, p. 1050
Dumitrescu, N., *2*, p. 168
Dumitrescu, P., *10*, p. 946
Dumitrescu, V., *2*, p. 168
Dumitriu, E., *1*, p. 29
Dumitriu, F., *9*, p. 807

E

Enache, M., *12*, p. 1095
Ene, G., 11, p. 1043
Eremia, I., *1*, p. 57

F

Făgărăşanu E., *3*, p. 264; *6*, p. 556
Făgărăşan, M., *6*, p. 556
Fărcăşanu, I., *5*, p. 400, *6*, p. 496, *8*, p. 704
Fărcăşanu, M., *9*, p. 849
Ferencz, A., *9*, p. 832
Filip, R. I., *5*, p. 423
Filip, V., *5*, p. 423
Floarea, O., *10*, p. 930; *11*, p. 1021; *12*, p. 1134
Florea S., *5*, p. 449
Florescu, M., *1*, p. 9; *8*, p. 697 *12*, p, 1089
Fluieraşu, C., *10*, p. 930;, *12*, p. 1134
Foca, N., *6*, p. 523

G

Gabor, S., *7*, p. 667
Galasiu, I., *11*, p. 1004
Galasiu, R., *11*, p. 1004
Gartner, M., *7*, p. 635
Găburici, M., *6*, p. 554; *8*, p. 747
Geană, D., *8*, p. 708;, *12*, p. 1154
Gheorghe, R., *5*, p. 449
Georgescu, O., *9*, p. 839
Gherasim, G. M., *4*, p. 321; *5*, p. 393, *8*, p. 759
Ghergheaţă, E., *12*, p. 1109
Giurcă, R., *7*, p. 589; *8*, p. 719, *12*, p. 1109
Gînju, D., *9*, p. 807; *12* p. 1121
Glatz, A. M., *4*, p. 299
Gocan, M., *7* p. 667
Goiumbioschi, F., *9*, p. 832
Grecu, M., *4*, p. 310
Grigoş, C., *7*, p. 651
Grigoriu, I., *9*, p. 793
Gros, I., *3*, p. 213
Groza, M., *7*, p. 651
Guşatu, N., *6*, p. 549

H

Hancu, D., *5*, p. 460
Harles, A., *2*, p. 168
Hasan Rashid Khan, A. M., *4*, p. 359
Hodişan, T., *5*, p. 446
Holban, S., *3*, p. 252
Hopîrtean, E., *4*, p. 343
Horoba, L., *7*, p. 651
Hristescu, C., *12*, p. 1138
Hulea, V., *9*, p. 807
Huppert, A., *11*, p. 985

I

Iacomi, F., *8*, p. 727
Iatan, R. I., *11*, p. 1043; *12*, p. 1138
Idriceanu, S., *7*, p. 621; *12*, p. 1146
Ifrim, L., *11*, p. 1014
Ilea, P., *4*, p. 340; *9*, p. 836
Ilie, I., *1*, p. 13; *1*, p. 45; *3*, p. 202; *10*, p. 899
Iliuţă, I., *5*, p. 435; *6*, p. 533; *9*, p. 845
Ioan, P., *9*, p. 802
Ionescu, A., *11*, p. 1039
Ionescu M., *2*, p. 107; *6*, p. 549; *8*, p. 745
Ioniţă, L., *7*, p. 645
Ioviţă, C., *7*, p. 645
Iovu, M., *9*, p. 811, *10*, p. 889
Iqbal, M., *9*, p. 811
Isfan, A., *1*, p. 60
Isfan, C., *1*, p. 60
Isopescu, A., *9*, p. 818; *10*, p. 906
Iulian, O., *12*, p. 1154
Ivanov, L., *7*, p. 660
Ivănescu, D., *7*, p. 589
Ivănescu, G., *7*, p. 667
Ivăşcan, S., *9*, p. 839

J

Jeleriu, S., *12*, p. 1156
Jitianu, G., *7*, p. 656
Juhász, A., *6*, p. 500
Jurconi, E., *10*, p. 925

K

Kalmuţchi, G., *6*, p. 515
Kaphaph, B. Al., *9*, p. 811
Kayed Yousef., *1*, p. 29; *9*, p. 807
Kékédy, L., N., *3*, p. 226; *9*, p. 852
Kohn, D., *1*, p. 65
Koroh, N., I., *10*, p. 942
Kövendi, A., *8*, p. 760

L

Landauer, O., *12*, p. 1154
László, K., *3*, p. 213
Lăzărescu, A., *4*, p. 362
Leca, A., *10*, p. 936
Leca, M., *10*, p. 936

Lenţa, L., *7*, p. 671
Leonte, C., *3*, p. 233; *12*, p. 1125
Lerch, R., *2*, p. 168
Liteanu, C., *4*, p. 343
Löwy, D. A., *1*, p. 33; *4* p. 354
Luca C., *2*, p. 157; *3*, p. 258; *4*, p. 310; *4*, p. 347; *5*, p. 440; *8*, p. 751; *9*, p. 856
Luca, M., *10*, p. 942
Luchian, A., *6*, p. 490
Lungu, S., *5*, p. 419
Lupu, I., *2*, p. 141
Lupuţiu, M., *12*, p. 1130

M

Magyar, A., *9*, p. 863
Maican, G., *7*, p. 656
Majdik, C., *8*, p. 760
Mancaş, D. G., *1*, p. 63
Mandric, G., *4*, p. 321
Manea, G., *9*, p. 793
Manoliu, C., *10*, p. 946
Marazan, N., *9*, p. 849
Martony, L., *1*, p. 57; *2*, p. 154
Matei, E., *7*, p. 624
Matei, S., *7*, p. 671, *11*, p. 995
Maurer, A., *2*, p. 154
Mărculescu, N., *12*, p. 1095
Mărgineanu, F., *12*, p. 1156
Măţieş, M., *3*, p. 213
Medeleanu, M., *1*, p. 65
Mendel, T., *7*, p. 671
Mihai, M., *8*, p. 708; *10*, p. 930; *12*, p. 1134
Mihăilă, G., *11*, p. 1014
Mija, M., *7*, p. 594
Miloia, R., *7*, p. 617
Miu, I., *1*, p. 26
Moga-Gheorghe, S., *3*, p. 220; *4*, p. 295; *5*, p. 389; *6*, p. 485, *11*, p. 985; *12*, p. 1099
Moraru, E., *5*, p. 446
Moraru, M., *11*, p. 1029
Muja, I, *12*, p. 1095
Mracec, M., *2*, p. 154
Munteanu O., *7*, p. 645
Munteanu, D., *1*, p. 60
Munteanu, M., *11*, p. 1043
Musca, G., *1*, p, p. 13; *3*, p. 202; *7*, p. 589; *10*, p. 899

N

Naşcu, H., *5*, p. 446
Neagoe, N. C., *12*, 1150
Nedelcu, G., *7*, p. 594
Nemţoi, G., *3*, p. 223; *6*, p. 523
Nicolae, A., *3*, p. 197
Nicolescu, I. V., *7*, p. 597
Niculescu, S., *7*, p. 589; *8*, p. 719
Nimară, A., *1*, p. 57

O

Obogeanu, F., *12*, p. 1095
Oniciu, L., *1*, p. 33; *3*, p. 243; *4*, p. 354; *5*, p. 406; *6*, p. 503; *7*, p. 628; *9*, p. 836
Onu, A., *3*, p. 223; *6*, p. 523
Onu P., *9*, p. 807; *12*, p. 1121
Oprea S., *1*, p. 29, *7*, p. 660; *9*, p. 807
Oprean, I., *6*, p, 556

P

Palade, T., *10*, p. 928
Pape, R., *3*, p. 213
Parotă, A., *8*, p. 699
Pasca, M., *9*, p. 863
Pavel, A., *6*, p. 543; *12*, p. 1155
Păsărin, S., *8*, p. 745
Păscuţ, M., *7*, p. 656
Pătraşcu, E., *4*, p. 326
Pătraşcu, R., *4*, p. 326
Perescu, N., *11*, p. 1039
Petrache, G., *4*, p. 321
Petrescu, S., *3*, p. 233; *8*, p. 735; *8*, p. 758
Petrilă, C., *6*, p. 527
Petrov, M., *1*, p. 42
Petrovic, E., *2*, p. 141
Pică, E M., *9*, p. 852
Pincovschi, E., *9*, p. 818; *10*, p. 906
Piţă, S., *12*, p. 1103
Pintea, O., *11*, p. 1029
Ponoran, I., *6*, p. 549; *8*, p. 747
Pop, E., *7*, p. 617
Pop, G., *1*, p. 13; *3*, p. 202; *7*, p. 589; *10*, p. 899
Pop, L., *3*, p. 264
Pop-Tărău, L., *12*, p. 1116
Popa, A., *4*, p. 310; *6*, p. 554; *8*, p. 727
Popa, L., *2*, p. 101
Popa M., *3*, p. 223
Popa, M. V., *3*, p. 240, *5* p. 430, *6*, p. 539
Popescu, B., *6*, p. 533; *9*, p. 845
Popescu D., *8*, p. 708
Popescu, M., *12*, p. 1103
Popescu R., *10*, p. 942
Popescu V., *7*, p. 621; *12*, p. 1146
Popoiu, S., *6*, p. 515
Porneală, S., *4*, p. 331
Popovici, E., *4*, p. 310; *6*, p. 554, *8*, p. 727
Prejmereanu, I, *10*, p. 894
Presecan, S., *7*, p. 624
Pristavu, N., *2*, p. 117

R

Radu, C., *9*, p. 856
Radu, D., *8*, p. 722; *10*, p. 920; *11*, p. 999
Radu, M., *7*, p. 613
Raicu, M., *12*, p. 1150
Raşca, A., *5*, p. 460;
Rădoi, I., *1*, p. 37; *2*, p. 112; *9*, p. 832
Răileanu, M., *2*, p. 164
Răzuş, A. C., *4*, p. 299
Roman, E., *3*, p. 240; *5*, p. 430; *6*, p. 539
Rus, E. M., *4*, p. 340; *9*, p. 836
Ruse, E., *7*, p. 594
Rusnac, L., *1*, p. 13; *3*, p. 202; *10*, p. 899
Rusu, G. I., *4*, p. 318
Rusu, L., *1*, p. 26
Russu, J., *5*, p. 400, *6*, p. 496, *8*, p. 704

S

Sandu, I., *12*, 1130
Sarca, V., *9*, p. 863
Sauciuc, A., *1*, p. 26
Sava, M., *5*, p. 393; *8*, p. 759
Sârghie, I., *3*, p. 223; *3*, p. 247
Săndulescu, C., *8*, p. 719; *12*, p. 1109
Săp Pak, U., *8*, p. 751
Schenker, W., *7*, p. 645
Schmidt, K., *3*, p. 229
Sclifos, M., *7*, p. 617; *7*, p. 671
Scrobohaci, A., *12*, p. 1150
Schwartz, R., *6*, p. 500
Sehter, I. N., *10*, p. 942
Serăngău, O., *2*, p. 112
Silberg, I. A., *1*, p. 33, *3*, p. 243; *4*, p. 354; *5*, p. 406; *6*, p. 503; *7*, p. 628
Simandan, T., *1*, p. 13; *3*, p. 202; *10*, p. 899
Simion, C., *3*, p. 223
Simonescu, T., *1*, p. 57; *2*, p. 154
Sîrghie, E., *3*, p. 247
Smocot, R., *12*, p. 1125
Socolescu, A., *6*, p. 533; *9*, p. 845
Spînu G., *10*, p. 925
Stănescu, L., *12*, p. 1116
Stenzel, G., *3*, p. 229
Stoianovici, L., *7*, p. 613
Stoica, L., *6*, p. 518
Stoica, R., *7*, p. 597
Stoican, E., *12*, p. 1138
Stoleru, A., *8*, p. 759
Străjescu, M., *12*, p. 1156
Strătulă, C., *1*, p. 42
Szebeni, I., *9*, p. 863
Szép, A., *3*, p. 233; *11*, p. 1014
Szücs, I., *7*, p. 671

Ş

Şerban, O., *7*, p. 594
Şerban, S., *1*, p. 21
Şora, M., *1*, p. 65
Ştefancu, D., *9*, p. 862
Ştefancu, E., *9*, p. 862
Ştefănescu, A., *9*, p. 793
Ştefănescu, M., *6*, p. 832
Ştefănigă E., *4*, p. 343
Şunel, V., *5*, p. 397; *11*, p. 990

T

Talabă, A., *2*, p. 150, *12*, p. 1125
Talabă, M., *2*, p. 150
Tănase, I., *2*, p. 157; *3*, p. 258; *4*, p. 347; *5*, p. 440; *8*, p. 755
Teodorescu, Ş., *5*, p. 452
Teodorescu, V., *12*, p. 1116
Terciu, N., *6*, p. 490
Todea, I. N., *8*, p. 739; *11*, p.
Toi, E., *8*, p. 745
Toma, C., *6*, p. 515
Toma, Z., *5*, p. 461
Toneanu, S., *2*, p. 168
Toporan, A., *7*, p. 597
Totir, N. D., *2*, p. 157; *3*, p. 258; *4*, p. 347; *5*, p. 440; *8*, p. 755
Totirescu, A., *8*, p. 745
Tuân, N., *9*, p. 818; *10*, p. 906
Tudose, R. Z., *5*, p. 460; *6*, p. 527; *7*, p. 651; *8*, p. 739;

U

Udrea, D., *6*, p. 490
Ungureanu, Ş., *6*, p. 527
Urseanu, F., *6*, p. 490
Ursu, C., *4*, p. 359

V

Vartires, I., *2*, p. 157; *3*, p. 258; *4*, p. 347; *5*, p. 440; *8*, p. 755
Vasile, A., *4*, p. 310; *8*, p. 727
Vass, M., *7*, p. 635
Vaszilcsin, N., *2*, p. 112
Velniceriu, A., *9*, p. 793
Vicol, M., *12*, p. 1156
Vitoş, A., *1*, p. 42
Vîlcu, R., *2*, p. 120
Vlădea, R., *1*, p. 13; *3*, p. 202; *10*, p. 899
Vlădescu, L., *2*, p. 168
Voiculescu, V., *2*, p. 136
Voina, V., *4*, p. 340; *9*, p. 836
Voloşnic, M., *12*, p 1156

W

Weidenbächer, A., *1*, p. 21

Z

Zaharescu, M., *5*, p. 461; *7*, p. 656
Zăinescu, C., *5*, p. 460;, *6*, p. 553
Zăvoianu, D., *3*, p. 220; *4*, p. 295; *5*, p. 389; *6* p. 485; *11*, p. 985; *12*, p. 1099
Zăvoianu, R., *12*, p. 1099
Zugrăvescu, P. G., *10*, p. 946

Rubrici permanente

Brevete *3*, 196, 246, 257, 263; *4*, 302, 309, 317, 320, 367; *5*, 405, 422, 451; *6*, 508, 522, 542; *7*, 623, 650; *8*, 707, 714, 718; *9*, 792, 831, 835, 844; *10*, 919, 958; *11*, 994, 998. 1046; *12*, 1098, 1112, 1120, 1153
Cronică *1*, 67; *2*, 100; *6*, 484, 548; *7*, 584, 644; *8*, 696, 738; *11*, 984, 1003; *12*, 1093, 1094, 1102
Din ţările socialiste *4*, 377; *6*, 566; *7*, 680; *8*, 775; *9*, 865; *11*, 1065
Documentare *1*, 77; *2*, 180; *3*, 278; *4*, 378; *5*, 470; *6*, 467; *7*, 681; *8*, 776; *9*, 874; *10*, 968; *11*, 1066; *12*, 1171
Noutăţi pe meridiane *1*, 64; *2*, 178; *3*, 272; *4*, 368; *5*, 463; *6*, 558; *7*, 573; *8*, 767; *9*, 866; *10*, 960; *11*, 1057; *12*, 1163
Recenzii *1*, 12, 20, 25, 59, 66, 75; *2*, 106, 111, 135, 140, 144, 156, 163; *3*, 201, 219, 222, 225, 232, 236, 253, 267; *4*, 294, 298, 342, 358, 361, 363, 364; *5*, 392, 396, 429, 439, 448, 462; *6*, 489, 495, 499, 502, 538, 557; *7*, 602, 612, 620, 627, 672; *8*, 703, 721, 726, 734; *9*, 801, 817, 822, 855, 861, 864; *10*, 898, 910, 924, 927, 935, 941; *11*, 989, 1013, 1028, 1938, 1051; *12*, 1108, 1115; 1124; 1129

Index alfabetic pe subiecte

A

Absorbţia bioxidului de carbon în apă *4*, 326
Absorbţia bioxidului de carbon în soluţii de carbonat de potasiu *7*, 645
Absorbţie repetată (resorbţie), instalaţii frigorifice pe această bază *4*, 331
Acceptori de electroni *10*, 911
Acetali, procedeu de obţinere. Brevet R.S.R. *5*, 403
Acid acetic, determinare cromatografică *1*, 63
Acid acetilsalicilic, obţinere. Brevet R.S.R. *6*, 522
Acid α-aminoacetic ca activator la absorbţia bioxidului de carbon *7*, 645
Acid *p*-aminobenzoic, preparare electrochimică, *3*, 243
Acid asparagic în componenţa derivaţilor triazolici *11*, 990
Acid caprilic, esterificare cu 2-etilhexanol *3*, 213
Acid fluorosilicic, soluţii reale *12*, 1125
Acid fosforic, valorificarea produselor secundare de la fabricarea sa *8*, 735
Acid fosforos în soluţie apoasă, determinarea densităţii *8*, 758
Acid 1-(2-hidroxi-3,6-disulfonaftilazo)-1-fenil-2-carboxilic, reacţii *9*, 862
Acid monofluoracetic ca inhibitor de coroziune *5*, 435
Acid *p*-nitrobenzoic, reducere electrochimică, *3*, 243
Acid N-(*p*-nitrobenzoil)-D, L-asparagic, derivaţii săi cu activitate antitumorală *5*, 397
Acid pelarginic, esterificare cu 2-etilhexanol *3*, 213
Acid sulfuric, coroziunea oţelului în ~ *9*, 845
Acizi dicarboxilici alifatici, coroziunea oţelului în ~ *9*, 839
Acizi linoleici, procedeu de obţinere. Brevet R.S.R. *6*, 542
Acizi monocarboxilici, esterificare cu alcooli monohidroxilici *3*, 213
Acizi naftenici din leşii de rafinării. Brevet R.S.R. *2*, 92
Acrilici, monomeri ~, sinteză *4*, 362
ACOR 22 — inhibitor de coroziune a oţelului *6*, 539
Acrilonitril, electrohidrodimerizare la adiponitril *4*, 354; *5*, 406; *6*, 503; *7*, 628
Acrilonitril, separarea produselor de electroreducere *4*, 354
Activarea electrochimică a electrodului de cadmiu *9*, 836
Activatori ai absorbţiei bioxidului de carbon în soluţii de carbonat de potasiu *7*, 645
Acumulatoare alcaline nichel – cadmiu *4*, 340; *9*, 836
Adiponitril, sinteză electrochimică *4*, 359; *5*, 406; *6*, 503; *7*, 628
Aditivi pentru reducerea pierderilor de presiune la curgerea lichidelor *10*, 936
Adjuvanţi în tehnologia unor produse farmaceutice *2*, 126
Adsorbenţi utilizaţi la epurarea apelor reziduale *1*, 9
Adsorbţia azotului pe zeolit natural *8*, 731
Adsorbţia cobaltului pe răşini schimbătoare de ioni *12*, 1113
Adsorbţia cuprului pe răşini schimbătoare de ioni *12*, 1113
Adsorbţia ftalimidei pe suprafeţe polarizate *1*, 64
Adsorbţia gazelor, investigaţii elipsometrice *7*, 635
Adsorbţia umidităţii pe site moleculare *5*, 419
Agenţi de udare, spălare, emulsionare, vezi: Tensioactive, produse ~
Albitori optici 1,3,5-triarilpirazolinici *10*, 894
Alcaloizi, extracte de ~ din plante. Brevet R.S.R. *4*, 367
Alcani izomeri C_6, procese pirolitice *2*, 101
Alchilamine naftenice ca inhibitori de coroziune *5*, 435
Alchilarea monoclorbenzenului cu 1,2-dicloretan *7*, 621
Alchilarea toluenului cu metanol *1*, 29
Alchilaromate, reacţii de hidrodezalchilare *9*, 802
Alchilaromate, reacţii de transalchilare *9*, 807
Alcool etilic ca intermediar pentru benzină sintetică *7*, 589
Alcool stearilic, esterificare cu acizi organici *3*, 213
Alcooli graşi, activitatea lor pesticidă *7*, 613
Alcooli graşi, separare cromatografică *1*, 60
Alcooli monohidroxilici, esterificare cu acizi monocarboxilici *3*, 213
Aldehida *n*-butirică, intermediar pentru obţinerea trimetilpropanului *3*, 223
Aldehida formică, intermediar pentru obţinerea trimetilpropanului *3*, 223
Aliaje neferoase, coroziune în apa de mare *5*, 430
Alumine promotate cu dioxizi metalici *9*, 823; *11*, 1050
Aluminiu, clorură de ~, catalizator pentru reacţii de acilare *4*, 299
Aluminiu, coroziunea aliajelor de ~ *5*, 430
Aluminiu, fabricare, randamente energetice *11*, 1004
Aluminiu, hexaclorstibiaţi de ~ cu liganzi organici *2*, 141
Aluminiu, oxid de ~ în amestec cu oxizi de cobalt şi de molibden *6*, 515
Aluminiu, recuperare din catalizatori uzaţi *4*, 302
Amide obţinute prin reducerea bazelor Schiff *4*, 295
Amine alifatice, reacţii, *1*, 21
Amine aromatice, separare cromatografică pe strat subţire *5*, 446
Amine naftenice, săruri cuaternare de amoniu pe bază de ~ ca inhibitori de coroziune *5*, 435
Amine primare, reacţii *8*, 759
Amine secundare obţinute prin reducerea bazelor Schiff *4*, 295
Aminoacetil-fenilendiamine cu acţiune anestezică *9*, 811
Aminoalcooli, sinteze *3*, 197
4'-Aminobenzanilidă, sinteză *6*, 490
Amitriptilenă, sinteză *7*, 617
Amoniac, constante de echilibru în reacţii de sinteză *2*, 136; *3*, 229
Amoniu, clorură de ~ constante de echilibru la descompunere termică *2*, 136
Amoniu, săruri cuaternare de ~ pe bază de cianamine *2*, 107
Analitice, determinări ~ ale impurităţilor în silice *2*, 168
Analiză, metode de ~, vezi: Calorimetrie; Conductometrică, titrare ~; Cromatografie; Electrochimică, ~; Elipsometrie; Gravimetrie; *p*H-metrie; Polarografie; Potenţiometrie; Roentgenografie; Spectroscopie; Structurală, analiză ~; Teleanaliză; Termodiferenţială, analiză ~; Termogravimetrică, analiză ~; Texturală, determinare ~; Titrare antagonistă; Toxicitate, determinări de ~; Viscozimetrie; Voltametrie.
Anestezice pe bază de N, N'-bis-(amino-acetil)-*m* şi *p*-fenilendiamină *9*, 811
Anhidridă maleică, reacţii *8*, 759
Anioniţi, vezi: Răşini schimbătoare de ioni
Anozi cu peliculă electrocatalitic activă pentru electroliza apei *9*, 832
Antibiotice, sinteza benzilpenicilinei *1*, 63
Antibiotice, sinteza tetraciclinei *1*, 26
Antiblocanţi zeolitici pentru polietilenă *12*, 1103
Antidepresive cu structură triciclică *7*, 617
Antihistaminice, preparare. Brevet R.S.R. *4*, 367
Antiinflamatori acizi, sinteze *5*, 400
Antioxidanţi, sinteze *8*, 719
Antioxidanţi pe bază de tristioeteri aromatici *10*, 889
Antireumatice acide, sinteze, *5*, 400
Antispastice din plante medicinale. Brevet R.S.R. *4*, 320
Antistatizant pentru fibre sintetice Brevet R.S.R. *11*, 1056
Antitumorale, preparate ~, sinteze *5*, 397
Apă, electroliză cu anozi cu peliculă electrocatalitic activă *9*, 832
Ape reziduale, determinarea mercurului în ~ *9*, 856
Ape reziduale, determinarea şi separarea impurităţilor organice *4*, 362
Ape reziduale, procedee şi instalaţii de epurare *1*, 9
Ape reziduale ca sursă pentru obţinerea biomasei proteice. Brevet R.S.R. *4*, 317
Ape reziduale, tratare aerobă *7*, 624
Ape uzate menajere ca sursă de biometan *7*, 624
Argint, determinarea urmelor de ~ *8*, 755
Argint, pulbere de ~, obţinere din azotat de argint. Brevet R.S.R. *6*, 508
Argon, recuperare din gaze reziduale *3*, 229
Aromatice, amine ~, separare cromatografică pe strat subţire *5*, 446
Aromatice, hidrocarburi ~, alchilarea toluenului *1*, 29
Aromatice, hidrocarburi ~, hidrodezalchilare *9*, 802
Aromatice, hidrocarburi ~, transalchilare *9*, 807
Aromatici, compuşi ~, reacţii de acilare *4*, 299
Aromatici, nitrili ~, hidroliză alcalină *5*, 389
Aromatici, tristioeteri ~, sinteze *10*, 889
Arsen ca formator de sticle homocatenare unare *8*, 715
Arsen, trioxid de ~ ca activator la absorbţia bioxidului de carbon *7*, 645
Ascorbat de sodiu, obţinere. Brevet R.S.R. *3*, 263
Asparagina în componenţa derivaţilor triazolici *11*, 990
Atmosferă industrială, determinarea vaporilor organici *3*, 264
Atmosferă, teleanaliza poluanţilor *10*, 954
Azodicarboxamidă, obţinere. Brevet R.S.R. *6*, 522
Azot molecular, fixare reductivă abiotică *12*, 1156
Azot, obţinere prin absorbţie pe zeolit natural *8*, 731
Azot, recuperare din gaze reziduale *3*, 229
Azotat de amoniu, obţinere Brevet R.S.R., *11*, 998

B

Bariu, clorura de ~ în mediul de electroliză al clorurii de titan *2*, 145
Baterii galvanice uscate *12*, 1130
Baze Schiff derivate de la 2-(2-metilpropiliden)-ciclohexanonă *4*, 295
Benzen în amestec cu *n*-hexan, rectificarea amestecului *7*, 651
Benzen în amestec cu tetraclorură de carbon, rectificarea amestecului *7*, 651
Benzen, ca intermediar pentru obţinerea hidrochinonei *2*, 112
Benziliden-*p*-izopropilfenilacetonitril, nitrili α-nesaturaţi derivaţi de la acesta *3*, 220
Benziliden-*p*-nitrofenil-acetonitril substituit în nucleu *5*, 389
Benzilpenicilină, analiza mediului de fermentaţie *1*, 63
2-(Benzimidazolil)-acetonitril, reacţii de acilare *11*, 995
Benzină din metanol *1*, 13
Benzină sintetică din alcool etilic *7*, 589
Beriliu, oxid de ~, soluţii solide cu oxid de vanadiu *12*, 1116
Bilanţuri termice, modelare *3*, 237
Bioconversia zaharurilor din biomasă la alcool etilic *7*, 589
Biodegradarea anaerobă a substanţelor organice *2*, 117
Bioenergizant -PIRIVIN. Brevet R.S.R. *3*, 263
Biomasă, carburanţi din ~ *7*, 589
Biomasă, obţinerea etenei din ~ *2*, 93
Biomasă proteică, procedeu de obţinere. Berevet R.S.R. *4*, 317
Biometan prin fermentarea anaerobă *4*, 324; *7*, 624
Biosinteza catalazei *8*, 719
Biosinteza tetraciclinei *1*, 26
Bioxid de carbon, separare prin absorbţie *4*, 326; *7*, 645
Bioxid de sulf, oxidare *9*, 818; *10*, 900
Bismut ca formator de sticle homocatenare unare *8*, 715
Bor, determinare spectrometrică în îngrăşăminte *1*, 57
Bor ca formator de sticle homocatenare unare *8*, 715
Butanol, determinarea toxicităţii *7*, 667
Butilamine, determinarea toxicităţii *7*, 667
o-*terţ*-Butildecilamilic, eter ~, obţinere. Brevet R.S.R. *6*, 508

C

Cacao ca adjuvant în fabricarea unor produse farmaceutice *2*, 120
Cadmiu, electrozi de ~ în acumulatoare alcaline *9*, 836
Cadmiu, separare pe site moleculare *6*, 554
Calciu, determinare roentgen-structurală a gradului de schimb în zeoliţi *5*, 461
Calciu — selectiv, electrozi ~ pe bază de dialchilpolioxietilenfosfaţi *8*, 751
Calculator electronic, utilizare în analiză structurală *10*, 928
Calculator electronic, vezi şi: Tehnica calculului
Calorimetrie, investigaţii privind nitrili α, β-nesaturaţi *3*, 220
Calorimetrie, investigaţii privind soluţii de nitrofosfaţi *2*, 157
Caluşita ca intermediar în obţinerea sulfatului de potasiu *8*, 735
Caprolactamă, valorificarea soluţiilor reziduale de fabricare *8*, 735
Carbon, compuşi cu un singur atom de ~ *1*, 13; *3*, 202; *10*, 899
Carbon ca formator de sticle homocatenare unare *8*, 715
Carbon, oxid de ~, hidrogenare *10*, 899
Carbonat de calciu, descompunere *11*, 1014
Carbonat de potasiu, soluţii, absorbant pentru bioxid de carbon *7*, 645
Carbonilarea substraturilor organice *1*, 13
Carburanţi din biomasă *7*, 589
Catalază, biosinteză, *8*, 719
Catalază, extracţie enzimatică *12*, 1109
Catalitice, procedee ~ REDOX pentru epurarea apelor reziduale *1*, 9
Catalitice, sisteme ~ pe bază de oxizi de aluminiu şi ceriu *9*, 823
Catalitice, sisteme ~ pe bază de oxizi de cobalt, molibden şi aluminiu *7*, 515
Catalitice, transformări ~ pe zeoliţi ale hidrocarburilor aromatice *1*, 29
Catalizatori pe bază de clorură de aluminiu, vezi: Aluminiu, clorură de ~
Catalizatori silicofosfatici în sinteza izoprenului *7*, 594

Catalizatori uzaţi, extragerea metalelor din ~ *4*, 302
Cataliză eterogenă la electroliza apei *9*, 832
Cationiţi, vezi: Schimbători de ioni
Cărbuni, gazeificare *1*, 13; *3*, 202
Ceriu, oxid de ~ în sisteme catalitice cu alumina *9*, 823
Cesiu, clorură de ~ în complecşi cu clorură de titan *2*, 145
Chalconă, complexarea ionilor nichel, zinc şi cupru cu ~ *6*, 523
Chelatizant, agent ~ în purificarea clorurii de sodiu prin extracţie *3*, 226
Chelatice, combinaţii ~ ale unor compuşi metaloorganici *4*, 318
„Chimia C_1" — compuşi cu un singur atom de carbon *1*, 13; *3*, 202; *10*, 899
Cianamine, săruri cuaternare de amoniu pe bază de ~ *2*, 107
Ciclohexanone, condensare cu 2-metilpropan *5*, 485
Cinetica unor reacţii de esterificare *3*, 213
Cinetice, determinări ~ în studiul oxietilării aminelor *1*, 21
Ciur vibrator, calcule *11*, 1043
Chemosorbţia oxidului de carbon pe metale tranziţionale *10*, 899
Chemosorbţia produselor peliculare de protecţie anticorozivă *10*, 942
Cloracetat de etil ca inhibitor de coroziune *5*, 435
Cloracetat de PEG-600 ca inhibitor de coroziune *5*, 435
Clorbenzen, alchilare cu 1,2-dicloretan *7*, 621
Clorură de amoniu, descompunere termică *2*, 136
Clorură de potasiu — platină, analiză spectrofotometrică a complexului *2*, 154
Clorură de sodiu, modelarea electrolizei *5*, 463
Clorură de sodiu, purificarea saramurii *3*, 226
Clorură de titan, electroliză în săruri topite *2*, 145
Cloruri metalice în soluţie, fixarea metalelor pe schimbători de ioni *6*, 509
Coagulare, adjuvant de ~ în epurarea apelor reziduale *1*, 9
Cobalt, adsorbţie pe schimbători de ioni *6*, 509; *8*, 722; *12*, 1113
Cobalt în complecşi cu nichelul în pelicule anodice electrocatalitic active *9*, 832
Cobalt, hexaclorostibiaţi de ~ cu liganzi organici *2*, 141
γ^{60} — Cobalt, sterilizarea cu ~ a produselor farmaceutice *2*, 120
Cobalt, oxid de ~, în sisteme ternare cu oxizi de molibden şi de aluminiu *6*, 515
Coloană tehnologică, proiectare *6*, 543
Coloane cu umplutură pentru amestecuri organice *7*, 641
Coloranţi azoici, sinteză, *6*, 490
Coloranţi trifenilmetanici ca membrane lichide electrodice *4*, 343
Combustibile, reziduuri ~, valorificare *9*, 793
Combustie adiabatică, calculul parametrilor termofizici *8*, 708
Complecşi metalici pentru pelicule anodice electrocatalitic active *9*, 832
Complecşi cu transfer de sarcină *10*, 911
Complex $[Mn(C_2O_4)_3]K_3 \cdot 3H_2O$, descompunere în amestec de solvenţi *10*, 925
Complexarea ionilor nichel, zinc şi cupru cu chalconă *6*, 523
Compounduri de cauciuc, silice de ardere pentru ~. Brevet R.S.R. *3*, 246.
Condiţionarea detergenţilor cu zeoliţi *4*, 310
Condiţionarea vitaminelor liposolubile cu polimeri *4*, 303
Conductibilitate electrică, compuşi organici cu ~ *3*, 207; *10*, 911
Conductometrică, titrare ~ a sistemelor Ni^{2+} — chalconă, Cu^{2+}-chalconă, Zn^{2+}-chalconă *6*, 523
Conductometrie, cercetări asupra combinaţiilor chelatice ale unor compuşi organometalici *4*, 318
Conductometrie, cercetări asupra sărurilor cuaternare de amoniu pe bază de cianamină *2*, 107
Conductometrie, cercetări asupra schimbătorilor de ioni lichizi *4*, 343
Conductometrie, determinări în procesul de electroliză a clorurii de sodiu *2*, 145
Consum energetic, vezi: Energetic, consum ~
Conversia bioxidului de sulf *9*, 818
Conversia alcoolului etilic la benzină sintetică *7*, 589
Conversia etanului cu adaos de alcani C_5 *2*, 101
Conversia propanului cu adaos de alcani C_4 *2*, 101
Conversie, vezi şi: Bioconversie
Coroziunea aliajelor neferoase în apa de mare *5*, 430
Coroziunea oţelurilor în ape de zăcământ *6*, 539
Coroziunea oţelurilor în acizi *9*, 839; *9*, 845
Coroziune, combatere cu produse peliculare *10*, 942
Coroziune, combatere, vezi şi: Inhibitori de coroziune
Cripton, recuperare din gaze reziduale *3*, 229
Cromatografie în coloană, investigarea reacţiei de transalchilare *9*, 807
Cromatografie în fază gazoasă, determinarea acidului acetic *1*, 63
Cromatografie în fază gazoasă, determinarea formaldehidei *4*, 359
Cromatografie în fază gazoasă, determinarea impurităţilor din ape reziduale *4*, 359
Cromatografie în fază gazoasă, determinarea produselor de condensare a 2-metilpropanol-ciclohexanonei *6*, 485
Cromatografie în fază gazoasă, determinarea vaporilor organici în atmosferă industrială, *3*, 264
Cromatografie în fază gazoasă, separarea produselor de electroreducere a acrilonitrilului *4*, 354
Cromatografie în fază gazoasă, studiul reacţiilor de acilare *4*, 299
Cromatografie în fază lichidă, separarea alcoolilor graşi *1*, 60
Cromatografie în fază lichidă, separarea unor triazine C-substituite *3*, 252
Cromatografie în fază lichidă, studiul formării trimetilolpropanului *3*, 223
Cromatografie de lichide sub presiune în fază inversă, metodologie *1*, 45
Cromatografie de răşini schimbătoare de ioni, purificarea soluţiilor de cloruri *6*, 509
Cromatografie pe strat subţire, analiza produselor tensioactive pe bază de esteri fosforici *6*, 549
Cromatografie pe strat subţire, determinări în sinteza PIRITINOLULUI *8*, 704
Cromatografie pe strat subţire, investigaţii asupra nitrofenotiazinsulfoxizilor *5*, 449
Cromatografie în strat subţire, separarea aminelor aromatice *5*, 446
Cromatografie în strat subţire, separarea compuşilor fenotiazinici şi fenotiazonici *2*, 164
Cromatografie în strat subţire, studiul sintezei bis(6-metil-5-hidroxi-4-hidroximetil-3 metil-piridino)-disulfurei *6*, 496
Cupru, adsorbţia pe schimbători de ioni *6*, 509; *12*, 1113
Cupru, aliaje de ~ coroziunea în apă de mare *5*, 430
Cupru, complexarea cu compuşi de 3′, 5′-clor-2′-hidroxichalconă *6*, 523
Cupru, determinarea urmelor de ~ *8*, 745
Cupru, recuperare din catalizatori uzaţi *4*, 302
Cupru, separare pe site moleculare zeolitice *6*, 554
Cuptoare petrochimice, sigmatarea oţelului componentelor tubulare *12*, 1155
Curgerea lichidelor, aditivi pentru reducerea pierderilor de presiune *10*, 936
Curgerea vîscoasă a lichidelor *10*, 930; *12*, 1134

D

Deşeuri agricole ca materie primă pentru biosinteză *7*, 624
Deşeuri, vezi şi: Recuperare; Valorificare
Detergenţi, industria pe plan mondial *8*, 699
Detergenţi cu zeoliţi sintetici *4*, 310
Detergenţi, vezi şi: Tensioactive, produse ~
Determinare, metode de ~ vezi: Calorimetrie; Cinetică, determinare ~; Conductimetrică, titrare ~; Cromatografie; Electrochimică, analiză ~; Elipsometrie; Gravimetrie; *p*H-metrie; Polarografie; Potenţiometrie; Rezistenţă la coroziune; determinări de ~; Roentgenografie; Spectroscopie; Structurală, analiză ~; Teleanaliză; Termodiferenţială, analiză ~; Termodinamică, determinarre ~; Termogravimetrică, analiză ~; Texturală, determinare ~; Titrare antagonistă; Toxicitate, determinări de ~; Viscozimetrie; Voltametrie.
Deuterură de litiu, preparare ~ *9*, 849
Dialchilmetilcarboximetilamoniu, ca inhibitor de coroziune *6*, 533
Dialchilpolioxietilenfosfaţi, electrozi calciu-selectivi pe bază de ~ *8*, 751
Dicloretan ca inhibitor de coroziune *5*, 435
3,5-Diclor-2′-hidroxicalchonă, complecşi cu Ni^{2+}, Zn^{2+} şi Cu^{2+} *6*, 523
Dimetilcarboximetilamoniu ca inhibitor de coroziune *6*, 523
α,α'-Dipiridil ca ligant pentru hexaclorostibiaţi metalici *2*, 141
1,4-Di(triclormetilbenzen). proprietăţi şi utilizări *12*, 1095
Dizolvarea sulfurii de sodiu brute în soluţii de sulfură de sodiu *3*, 233
Dodecil-benzen sulfonat de sodiu, preparare *4*, 359
Donori de electroni *10*, 911
DOWEX — răşină schimbătoare de ioni *8*, 622

E

Echilibre chimice, efectul entalpiilor libere *12*, 1154
Electrochimică, oxidare ~ a ferocianurii de potasiu *1*, 37
Electrochimică, preparare a hidrochinonei *2*, 112
Electrochimică, reducere ~ a acidului *p*-nitrobenzoic *3*, 243
Electrochimice, metode de determinare a protecţiei antirocorozive *10*, 942
Electrod polimeric calciu-selectiv *8*, 751
Electrod-membrană nitrat-selectiv *4*, 343
Electrod picurător de mercur, reducerea manganatului pe ~ *2*, 157
Electrod-sumă pentru determinarea concentraţiilor ionice *7*, 660
Electrohidrodimerizarea acrilonitrilului la adiponitril *4*, 359; *5*, 406; *6*, 503; *7*, 628
Electroliza apei cu anozi cu pelicule electrocatalitic active *9*, 832
Electroliza clorurii de sodiu cu membrană schimbătoare de ioni *3*, 226; *5*, 423
Electroliza clorurii de titan în săruri topite *2*, 145
Electroliză fără diafragmă pentru reacţii de oxidare *1*, 37
Electroliză, procese de ~, investigaţii *1*, 64
Electrozi de cadă pentru acumulatoare alcaline *9*, 836
Electrozi din cărbune sticlos pentru determinarea urmelor de argint *8*, 755
Electrozi din nichel pentru acumulatoare alcaline *4*, 340
Electrozi, tipuri de ~, vezi şi: Electroliză
Elipsometria în studiul adsorbţiei gazelor *7*, 635
Email pentru reactoare chimice *7*, 656
Energetic, autoconsum ~ în instalaţii de fermentare *7*, 62
Energetic, consum ~ în prelucrarea petrolului *9*, 793
Energetic, consum ~ în sinteza amoniacului *3*, 229
Energetic, randament ~ al proceselor chimice *2*, 126
Energetic, randament ~ în producţie de aluminiu *11*, 1004
Entalpii libere, efectul asupra echilibrului chimic *12*, 1150
Enzimele în biosinteza catalazei *8*, 719
EPACOR-51, inhibitor de coroziune a oţelului *6*, 538
Epurarea apelor reziduale *1*, 9
Erbicidă, acţiune ~ a alcoolilor graşi *7*, 613
Erbicide, vezi: Pesticide
Esteri fosforici, produse tensioactive pe baza lor *6*, 549
Esteri maleici, produse tensioactive pe baza lor *8*, 747
Esteri de nonilfenil, reactivitate *4*, 299
Esteri sulfosuccinici, produse tensioactive pe baza lor *8*, 747
Esterificarea alcoolilor monohidroxilici cu acizi monocarboxilici *3*, 213
Etan, piroliza în prezenţa alcanilor izomeri C_5 *2*, 101
Etandiol, efectul său asupra formării aluminei şi sistemelor cu alumină *9*, 823
Etenă, obţinere din biomasă *2*, 93
Eter o-*terţ*-butildecilamilic, obţinere. Brevet R.S.R. *6*, 508
2-Etilhexanol, esterificare cu acizi organici *3*, 213
Extracţie lichid-lichid în purificarea clorurii de sodiu *3*, 226

F

Farmaceutice, produse ~ sterilizare radiochimică *2*, 120
Farmaceutice, produse, vezi şi: Medicamente
o-Fenantronă ca ligant pentru hexaclorostibiaţi metalici *2*, 141
Fenotiazine (neuroleptice, analiză spectrală *6*, 556
Fenotiazine, separare cromatografică *2*, 164
Fermentare anaerobă, degradarea substanţelor organice *2*, 117; *4*, 324
Fermentare anaerobă, instalaţii de ~ *7*, 624
Fermentarea apelor reziduale pentru obţinerea biomasei. Brevet R.S.R. *4*, 317
Fermentaţie, medii de ~, analiză cromatografică *1*, 63
Ferocianură de potasiu, oxidarea sa electrochimică *1*, 35
Fibre nitrocelulozice, recuperare din suspensii. Brevet R.S.R. *10*, 905
Fibre sintetice, antistatizanţi pentru ~Brevet R.S.R. *11*, 1056
Fier, adsorbţie pe răşini schimbătoare de ioni *6*, 509; *8*, 722
Fier, determinarea urmelor de ~ în silice atomizată *8*, 745
Fier, hexaclorstibiaţi de ~ ca liganzi organici *2*, 141
Fier, oxid de ~ ca pigment *6*, 518
Filme de lichid, curgere *5*, 461
Filtre nuce cu descărcări interioare *6*, 553
Fir poliesteric multifilamentar Brevet R·S.R. *11*, 1043
Fitomasă, vezi: Biomasă
Formaldehidă, determinare cromatografică în fază gazoasă *4*, 359
Formiat de calciu în soluţii cu pentaeritrită *1*, 65
Fosfaţi, dezagregare nitrică *2*, 150
Fosfaţi de dibutil, săruri cuaternare de amoniu de tip ~ *9*, 845
Fosfogips de la fabricarea acidului fosforic, valorificarea sa *8*, 735
Fosfor, determinare spectrometrică în îngrăşăminte complexe *12*, 1150

Fosfor, ca formator de sticle homocatenare unare *8*, 715
Fosforici, esteri ~, produse tensioactive pe baza lor *6*, 549
Friedel-Crafts, acilare directă ~ a nonilfenolului *4*, 299
Fries, transpoziție ~, aplicată la acilarea nonilfenolului *4*, 299
Fungicide, vezi: Pesticide

G

Galiu, determinare cu hematoxilină *3*, 247
Galiu, ca formator de sticle homocatenare unare, *8*, 715
Gaze, absorbție de ~, determinări elipsometrice *7*, 635
Gaze reziduale de la sinteza amoniacului, valorificare *3*, 229
Gazeificarea cărbunelui *1*, 13
Germaniu, ca formator de sticle homocatenare unare *8*, 715
Glicoliză, reacții de ~ *2*, 126
Granularea vitaminelor liposolubile *4*, 299
Gravimetrică, analiză ~ în studiul coroziunii oțelului *9*, 839
Greutăți atomice ale elementelor *3*, 268

H

Hematoxilină, determinarea spectrofotometrică a galiului cu ~ *3*, 247
Hepatoprotectoare, obținere. Brevet R.S.R. *4*, 320
n-Hexan în amestec cu benzen, rectificarea amestecului *7*, 651
Hexaclorostibiați metalici cu liganzi organici *2*, 141
Hidrocarburi aromatice, vezi: Aromatice, hidrocarburi ~
Hidrocarburi sintetice din gaz de sinteză *1*, 13
Hidrochinonă, obținere din benzen *2*, 112
Hidrogen pentru procese de hidrofinare *1*, 42
Hidrogen, recuperare din gaze reziduale *3*, 229
Hidrogenarea oxidului de carbon *1*, 13; *10*, 899
Hidroliza alcalină a nitrililor *5*, 389
o-Hidroxibenzilfenilcetonă, reacții de ciclizare *8*, 760
Hidruri de metale alcaline *9*, 849

I

Igiena muncii, determinarea vaporilor organici în atmosferă industrială *3*, 269
Imidici, derivați ~, sinteze *4*, 321
Ingredient pentru condiționarea pesticidelor *1*, 33
Inhibarea coroziunii oțelului în ape de zăcământ *6*, 539
Inhibitori de coroziune — produsele peliculare MOPL *10*, 942
Inhibitori de coroziune pe bază de săruri cuaternare de amoniu *6*, 533; *9*, 845
Inhibitori de coroziune pe bază de săruri cuaternare de naftenilamoniu *5*, 435
Insecticide, agenți sinergetici pentru ~ *1*, 33
Insecticide, intermediari pentru ~. Brevet R.S.R. *6*, 508
Insecticide, vezi și: Pesticide
Instalații de fermentare anaerobă *7*, 624
Instalații frigorifice cu recuperarea căldurii *4*, 331
Instalații de uscare a aerului pe site moleculare *5*, 419
Instalații de purificare a hidrogenului *1*, 42
Instalații de recuperare a hidrogenului din gaz de sinteză *3*, 229
Instalații, vezi și: Coloane; Cuptoare; Filtre; Reactoare; Rezervoare; Schimbătoare de căldură, precum și: Proiectare
Intermediari pentru sinteza coloranților *6*, 490
Intermediari pentru sinteza insecticidelor. Brevet R.S.R. *6*, 508
Izoconversie, curbe de ~ pentru reacții în fază gazoasă *2*, 136
Izomeri de diclordibenzil, analize spectroscopice *7*, 621
Izopren, preparare *7*, 594
Izotopi, mase atomice și timpi de înjumătățire *3*, 268

Î

Îngrășăminte complexe, analiză spectrometrică *12*, 1150
Îngrășăminte complexe, determinarea borului *1*, 57
Îngrășăminte complexe, determinarea nitrofosfaților *2*, 150
Îngrășăminte complexe, obținerea azotutului de amoniu Brevet R.S.R. *11*, 998
Întăritor pentru rășini epoxidice. Brevet R.S.R. *3*, 257

L

Liganzi pentru hexaclorstibiați metalici *2*, 141
Litiu, clorură de ~, în compoziția mediului pentru electroliza clorurii de titan *2*, 15
Litiu, deuterură de ~, preparare *9*, 849
Lubrifiant pe bază de tristioeteri aromatici *10*, 889

M

N,N'-bis-Maleinimide, obținere. Brevet R.S.R. *3*, 257; *4*, 321
Maleinimidici, polimeri ~, sinteza intermediarilor *5*, 393
Mangan, adsorbția pe rășini schimbătoare de ioni *7*, 822
Mangan, determinarea urmelor de ~ *3*, 258; *5*, 400
Mangan, hexaclorstibiat de ~, cu ligant organic *2*, 141
Mangan, reducere pe electrod picurător de mercur *2*, 157
Masele atomice ale elementelor *3*, 268
Medicament pentru tratamentul maladiei neoplazice. Brevet R.S.R. *4*, 302
Medicamente, vezi și: Anestezice; Antibiotice; Anticanceroase; Antidepresive; Antihistaminice; Antiinflamatorii; Antispastice; Antitumorale; Hepatoprotectoare; Neuroleptice; Psihoenergizante; Psihotrope; Vasodilatatoare, precum și: Produse farmaceutice; Produse cu proprietăți farmacologice
Membrane lichide pentru electrozi nitrat-selectivi *4*, 343
Mercur, determinare în ape reziduale *9*, 856
Metale, adsorbție pe rășini schimbătoare de ioni *8*, 722
Metale alcaline, hidruri de ~ *9*, 849
„Metale sintetice" — polimeri cu conductibilitate electrică *3*, 207; *10*, 911
Metale tranziționale, chemosorbția oxizilor de carbon pe ~ *10*, 899
Metalici, hexaclorostibiați ~ cu liganzi organici *2*, 141
Metalici, ioni ~ în combinații chelatice *4*, 318
Metan, constante de echilibru pentru conversia sa *2*, 136
Metan, vezi și: Biometan
Metanogene, bacterii ~ în fermentarea anaerobă *2*, 117
Metanolul ca intermediar pentru obținerea benzinelor *1*, 13; *3*, 202
Metilciclohexanonă, condensare cu 2-metilpropan *6*, 485
n-Metilfenazinici, derivați ~ cu proprietăți donoare de electroni *10*, 911
bis(6-Metil-5-hidroxi-4-hidroximetil-3-metilpiridin-disulfură), sinteză *6*, 496; *8*, 704
2-Metilpropanol, condensare cu ciclohexanone *6*, 485
2-(1-Metil-propiliden)-ciclohexilamină, reacții *11*, 985
Mezitilen, reacții de transalchilare *9*, 807
Microelemente, îngrășăminte cu ~, determinarea borului *1*, 57
Microscopie electronică, determinări prin ~, în studiul aluminei și sistemelor Al_2O_3—CeO_2 *9*, 823
Microorganisme implicate în fermentarea anaerobă *2*, 117
Model matematic al transferului de masă în regim staționar *10*, 930; *12*, 1134
Model teoretic pentru oxidarea bioxidului de sulf *10*, 906
Modelarea bilanțurilor termice *3*, 237
Modelarea cinetică a hidrodezalchilării alchilaromatelor *9*, 802
Modelarea curgerii în straturi de umpluturi mobile *11*, 1021
Modelarea dizolvării sulfurii de sodiu brute în soluții de Na_2S *3*, 233
Modelarea electrolizei clorurii de sodiu (soluție) *5*, 423
Modelarea fermentării anaerobe *4*, 324
Modelarea reacțiilor de glicoliză *2*, 126
Modele electronice pentru structura unor polimeri organici *10*, 920 *11*, 999
Modele, vezi și: Optimizare
Molibden, oxid de ~ în sisteme ternare cu oxizi de cobalt și de aluminiu *6*, 515
Monocloracetat de metil, preparare *9*, 863
MOPL- produse peliculare de protecție anticorozivă *10*, 942
Mordenit sintetic, obținere *12*, 1121
Mordeniți prin sinteză hidrotermală *9*, 807

N

Naftilamoniu, sare cuaternară de ~, ca inhibitor de coroziune *5*, 435
Neuroleptice, determinarea metaboliților trifluoperazinei *6*, 556
Nichel, adsorbție pe rășini schimbătoare de ioni *8*, 722
Nichel, aliaje de ~, coroziunea în apa de mare *5*, 430
Nichel-cadmiu, acumulatoare alcaline ~, *9*, 836
Nichel în complex cu cobalt, ca bază pentru formarea peliculelor anodice electrocatalitic active *9*, 832
Nichel, complex cu 3', 5'-diclor-2'-hidroxichalconă *6*, 523
Nichel, determinarea urmelor de ~ *8*, 745
Nichel, electrozi de ~ pentru acumulatoare alcaline *4*, 340
Nichel, fixare pe schimbători de ioni *6*, 509
Nichel, hexaclorstibiați de ~ cu liganzi organici *2*, 141
Nitrat-selectiv, electrod-membrană ~ *4*, 343
Nitril α-, β-nesaturați, sinteze și reacții *3*, 220; *5*, 389; *12*, 1099
Nitrocelulozice, fibre ~, recuperare din suspensii. Brevet RSR. *10*, 905
Nitrofosfați obținuți prin dezagregare nitrică *2*, 150
Nonil-fenol, reacții de acilare *4*, 299
Nortriptilină (antidepresiv), sinteză *7*, 617

O

Octoclordipropileter, ca sinergetic pentru pesticide. *1*, 33
Olefine obținute din metanol *1*, 13
Optimizarea bilanțurilor termice *3*, 237
Optimizarea consumurilor energetice în sinteze amoniacale *3*, 229
Optimizarea sintezei diclorhidratului de piritinol *6*, 496
Optimizarea sintezei N,N'-(metilen-di-*p*-fenilen)-bismaleinimidei *4*, 321
Oțel, coroziune în acizi *6*, 533; *9*, 839, *9*, 845
Oțel, coroziune în apă de mare *3*, 240
Oțel decapare, recuperarea deșeurilor *6*, 518
Oțel sigmatat din componentele tubulare ale cuptoarelor petrochimice *12*, 1155
Oxalat de plumb, analiză structurală *10*, 928
1,1'-Oxi-bis(2,3,3,3-tetraclorpropan), agent sinergetic pentru pesticide *1*, 33
Oxid de carbon, chemosorbția pe metale tranziționale *10*, 899
Oxid de carbon, constante de echilibru pentru procesul de conversie *2*, 136
Oxid de carbon, hidrogenare *3*, 202
Oxidarea electrochimică a ferocianurii de potasiu *1*, 37
Oxietilarea aminelor alifatice *1*, 21
Oxigenați, compuși ~ în gaz de sinteză *1*, 13
Oxime, aminoalcooli din ~ *3*, 197

P

Peliculare, produse ~ de protecție anticorosivă *10*, 942
Pelicule electrocatalitic active, anozi cu ~ *9*, 832
Pentaeritrita în soluții cu formiat de calciu *1*, 65
Peptide, scindarea legăturii N-tosil *7*, 671
Perclormetilmercaptan, purificare Brevet R.S.R. *11*, 1056
Pesticidă, acțiune ~ a alcoolilor grași *7*, 613
Pesticide, agenți sinergetici pentru ~ *1*, 33
Pesticide, condiționarea prin microîncapsulare *7*, 603
Petrol, procedee neconvenționale de prelucrare *9*, 793
Petrol, rafinării de ~, vezi: Rafinării
Petrol, recuperare secundară, coroziunea instalației *6*, 539
*p*H-metrice, determinări ~ în sinteza PIRITINOLULUI *8*, 704
Pigment pe bază de oxid roșu de fier *6*, 518
Piroliza etanului în prezența unor alcani *2*, 101
Piroliza propanului în prezența unor alcani *2*, 101
PIRITINOL, psihoenergizat — bis(6-metil-5-hidroxi-4-hidroximetil-3-metil-piridin)disulfură, sinteză *6*, 496; *8*, 704
PIRIVIN — agent bioenergizant. Brevet R.S.R. *3*, 263
Planificarea factorială în optimizarea de sinteze organice *6*, 496
Platină-potasiu, clorură de ~, analiză spectrofotometrică *2*, 154
Plumb, determinarea urmelor de ~ *8*, 745
Plumb, oxalat de ~, analiză structurală *10*, 928
Plumb, separare pe site moleculare *6*, 554
Polarizare, curbe de ~ în studiul proprietăților electrocatalitice *9*, 832
Polarizate, suprafețe ~, adsorbția reactanților pe aceastea *1*, 64
Polarografică, undă ~, ecuații pentru procese de electrod *10*, 959
Polarografie, determinarea taliului *4*, 347
Polarografie, determinarea urmelor de mangan, *3*, 258
Polarografie, studiul reducerii manganului *2*, 157
Poliacetilenă, tratamentul teoretic al variației densității de sarcină *5*, 411
Poliacrilamide, aditivi pentru reducerea pierderilor de presiune la curgerea lichidelor *10*, 936

Poliamidice, fibre ~ metalizarea lor. Brevet R.S.R. *5*, 422
Poliesterice, fire ~, obținere Brevet R.S.R. *11*, 994
Polietilenă, antiblocanți de tip zeolitic pentru ~ *12*, 1134
Polimeri anorganici în stare vitroasă *10*, 920; *11* 989
Polimeri cu conductibilitate electrică *3*, 207; *10*, 911
Polimeri homocatenari anorganici vitroși *8*, 715
Polimeri maleinimidici, intermediari pentru ~ *5*, 393
Polimeri protectori pentru vitamine liposolubile *4*, 303
Polimerizarea discontinuă în suspensie a stirenului. Brevet R.S.R. *10*, 958
Porogen, agent ~ pentru produse polimerice. Brevet R.S.R. *6*, 522
Potasiu, clorură de ~ în mediul de electroliză al clorurii de titan *2*, 145
Potasiu, determinare spectrometrică în îngrășăminte complexe *12*, 1150
Potasiu, ferocianură de ~, oxidare electrochimică *1*, 37
Potasiu-platină, clorură de ~, analiză spectrofotometrică *2*, 154
Potasiu, sulfat de ~, obținere prin intermediul caluşitei *8*, 735
Potențiometrică, determinare ~ a efectului inhibitorilor de coroziune *6*, 533
Potențiometrice, determinări ~ ale solvenților neapoși în amestec cu apa *7*, 660
Potențiometrice, titrări ~ în produse tensioactive *6*, 549; *8*, 747
Potențiostatice, determinări ~ ale coroziunii aliajelor neferoase *5*, 430
Potențiostatice, determinări ~ ale coroziunii oțelului *3*, 240; *6*, 539; *9*, 839
Praseodim, introducere în zeoliți prin schimb ionic *1*, 29
Produs cu proprietăți farmacologice derivat de nicotinanilidă. Brevet R.S.R. *5*, 451
Produse farmaceutice, sterilizare radiochimică *2*, 120
Produse farmaceutice, vezi și: Medicamente
Produse tensioactive, vezi: Tensioactive, produse ~
Proiectarea aparatelor tip coloană *6*, 543
Proiectarea filtrelor nuce cu descărcare interioară *6*, 553
Proiectarea reactorului de hidrodezalchilare a alchilaromatelor *9*, 802
Proiectarea rezervoarelor de depozitare atmosferică *5*, 457
Promotori ai unor procese de piroliză — alcani izomeri C_3 *2*, 101
Propan, piroliza sa în prezența alcanilor izomeri C_3 *2*, 101
Propenă, combustie adiabată *8*, 708
Psihoenergizante, produse ~, Brevet R.S.R. *3*, 263; *6*, 496
Psihotrope, produse ~ cu structură aciclică *7*, 617
Psihotrope, produse ~ cu structură aromatică *10*, 919
Purificarea saramurii de clorură de sodiu *3*, 226

R

Radiochimică, sterilizare ~ a produselor farmaceutice *2*, 120
Radionucleaze, mase atomice relative și timpi de înjumătățire *3*, 268
Randamente energetice, procese chimice *2*, 126
Rafinării, purificarea hidrogenului pentru hidrofinare *1*, 42
Rafinării, reducerea consumului energetic *9*, 793
Rafinării, valorificarea leșiilor naftenice. Brevet R.S.R. *2*, 92
Rășini epoxidice, întăritor pentru ~ Brevet R.S.R. *3*, 257
Rășini schimbătoare de ioni, adsorbția cobaltului pe ~ *12*, 1113
Rășini schimbătoare de ioni, adsorbția cuprului pe ~ *12* 1113
Rășini schimbătoare de ioni, adsorbția metalelor pe ~ *6*, 509; *8*, 722; *12*, 1113
Rășini schimbătoare de ioni, vezi și: Schimbători de ioni
Reactivi în chimia analitică — xanthidrol *3*, 246
Reactivi de înaltă puritate, determinarea urmelor de argint în ~ *8*, 755
Reactivi de înaltă puritate, determinarea urmelor de mangan în ~ *3*, 258; *5*, 440
Reactivi de înaltă puritate, determinarea urmelor de taliu în ~ *4*, 347
Reactoare chimice, emailuri pentru ~ *7*, 656
Reactoare electrochimice pentru sinteza adiponitrilului *7*,628
Recoltor individual higroactiv pentru controlul atmosferei *3*, 264
Rectificarea amestecurilor de lichide organice *7*, 651
Recuperare, vezi și: Deșeuri; Valorificare
Recuperarea căldurii în instalații frigorifice *4*, 331
Recuperarea deșeurilor de la decaparea oțelului *6*, 518
Recuperarea fibrelor celulozice din suspensii *10*, 905
Recuperarea produselor utile din ape reziduale *1*, 9
Recuperarea subproduselor de la sinteza amoniacului *3*, 229
Reducerea electrochimică a acidului *p*-nitrobenzoic *3*, 243
Reducerea electrochimică a clorurii de titan *2*, 145
Regenerarea catalizatorilor silico-fosfatici de la sinteza izoprenului *7*, 594
Regulator de creștere a plantelor pe bază de alcooli grași *7*, 613
Resorbție, instalații frigorifice pe bază de ~ *4*, 331
Rezervoare de depozitare atmosferică *5*, 452
Reziduale, ape ~ ca sursă pentru biomasă proteică *4*, 317
Rezistența la coroziune, determinări *3*, 240; *9*, 839; 845
Roentgenografice, determinări ~ ale gradului de schimb în zeoliți *5*, 461
Roentgenografice, determinări ~ în studiul aluminei și sistemelor Al_2O_3—CeO_2 *9*, 823
Roentgenografice, determinări ~ în studiul hexclorstibiaților metalici *2*, 141

S

Săruri cuaternare de amoniu ca inhibitor de coroziune *6*, 533; *9*, 845
Scheme tehnologice pentru conversia biomasei *7*, 592
Schimbătoare de căldură *6*, 527
Schimbătoare de ioni, rășini ~ pentru fixarea metalelor din soluții *6*, 509; *8*, 722
Schimbători de ioni lichizi pentru electrozi-membrană nitrat-selectivi *4*, 343
Schimbători de ioni, vezi și: Rășini schimbătoare de ioni; Site moleculare; Zeoliți
Seleniu ca formator de sticle homocatenare unare *8*, 715
Senzori amperometrici pentru oxigen *9*, 852
Silice de ardere, obținere. Brevet R.S.R. *3*, 246
Silice atomizată, determinarea impurităților în ~ *8*, 745
Silice, gel de ~ solubilizarea impurităților cationice *2*, 168
Silicofosfatici, catalizatori ~ în sinteza izoprenului *7*, 594
Sinergetici, agent ~ pentru pesticide *1*, 33
Site moleculare, reducerea impurificării cu fier *8*, 727
Site moleculare, separarea cationilor divalenți pe ~ *6*, 554
Site moleculare, uscarea aerului cu ~ *5*, 419
Sodiu, determinarea roentgenostructurală a gradului de schimb în zeolit *5*, 461
Sodiu, dodecilbenzensulfonat de ~, preparare *4*, 359
Sodiu, sulfură de ~, fabricare *3*, 233
Solvent neapos, determinare în amestec cu apa *7*, 660
Solvenți binari, efecte de ~ *2*, 164
Spectrală, analiză în IR, UV și ^{1}H-RMN a tristioeterilor *10*, 889
Spectrale, IR, cercetări ~ ale hexaclorstibiaților metalici *2*, 141
Spectrale IR și RMN, cercetări ~ ale triclor(7.3.1.0^{2,7}) tridecanilor *3*, 197
Spectrale IR și UV, determinări ~ în albitori optici 1,3,5-triarilpirozolonici *10*, 894
Spectrale IR, UV și RMN, determinări ~ în unii derivați fenilendiaminici *9*, 811
Spectrale IR și RES, determinări ~ a impurificării cu fier a sitelor moleculare *8*, 727
Spectrale IR și RMN, determinări ~ în procese de acilare *4*, 299
Spectrofotometrică, analiză ~ a clorurilor complexe potasiu—platină *2*, 154
Spectrofotometrică, analiză ~ a coloranților azoici *6*, 490
Spectrofotometrică, analiză ~ a saramurii de clorură de sodiu *3*, 226
Spectrofotometrică, determinare ~ a borului *1*, 57
Spectrofotometrică, determinare ~ a 4,4′-dinitrodibenzilului *12*, 1146
Spectrofotometrică, determinare ~ a 4,4′-dinitrostilbenului *12*, 1146
Spectrofotometrică, determinare ~ a galiului *3*, 247
Spectrofotometrică, determinare ~ a impurităților din silice atomizată *8*, 745
Spectrofotometrie, reactiv pentru dozarea cobaltului *9*, 863
Spectrofotometrie, studii asupra reducerii compușilor organici *3*, 243
Spectrofotometrie, studiul schimbătorilor de ioni lichizi *4*, 343
Spectrometrie de emisie fluorescentă a razelor X, analiza îngrășămintelor *12*, 1134
Spectrometrie de emisie în plasmă, aparatură *10*, 946
Spectrometrie IR, studii asupra aluminei și sistemelor Al_2O_3—CeO_2 *9*, 823
Spectrometrie IR, studii asupra sistemelor catalitice pe bază de oxizi de cobalt, molibden și aluminiu *6*, 515
Spectrometrie de masă, analiza trifluoperazinei *6*, 556
Spectroscopie elipsometrică, cercetarea absorbției gazelor *7*, 635
Spectroscopie RES, cercetarea procesului de sterilizare radiochimică *2*, 120
Spectroscopie RMN, investigații asupra izomerilor diclordibenzilului *7*, 621
Spectroscopie RMN, investigații asupra produselor de condensare a 2-metilpropanolului cu ciclohexanonă *6*, 485
Spectroscopie UV, determinări în sinteza piritinolului *8*, 704
Sterilizarea radiochimică a produselor farmaceutice *2*, 120
Stabilizarea vitaminelor liposolubile *4*, 299
Staniu, ca formator de sticle homocatenare unare *8*, 715
Stibiați hexaclorometalici cu liganzi organici *2*, 141
Stibiu, ca formator de sticle homocatenare unare *8*, 715
Sticlă, compoziție de ~ pentru emailuri de reactoare chimice *7*, 658
Sticle homocatenare unare, caracteristici structurale, *8*, 715
Stiren, polimerizare în suspensie. Brevet R.S.R. *10*, 958
Striparea bioxidului de carbon din absorbenți *1*, 42
Structurală, analiză ~ cu utilizarea calculatorului electronic *10*, 928
Subproduse de la sinteza amoniacului *3*, 229
Subproduse, vezi și: Deșeuri; Recuperare; Valorificare
Sulf, bioxid de ~, oxidare *10*, 906
Sulf, ca formator de sticle homocatenare unare *8*, 715
Sulfat de amoniu — produs secundar de la fabricarea caprolactamei *8*, 735
Sulfat de potasiu, obținere prin intermediul caluşitei *8*, 735
Sulfură de sodiu, fabricare *3*, 233
Superficial-active, produse ~, vezi: Tensioactive, produse ~

T

Taliu, determinare polarografică *4*, 347
Tambure pentru sedimentare *12*, 1138
Tehnica calculului în stabilirea parametrilor cromatografici *3*, 252
Tehnica calculului, vezi și: Modelare; Optimizare
Tehnologice, sisteme ~, optimizarea bilanțului termic *3*, 237
Tehnologie chimică, randamente energetice *2*, 126
Tehnologia chimică în revoluția tehnico științifică contemporană *12*, 1089
Teleanaliza poluanților atmosferici *10*, 954
Telur, ca formator de sticle homocatenare unare *8*, 715
Tensioactive, produse ~ pe bază de esteri fosforici *6*, 549
Tensioactive, produse ~ pe bază de esteri maleici *8*, 747
Tensioactive, produse ~ pe bază de esteri sulfosuccinici *8*, 747
Tensioactive, produse ~ pe bază de săruri cuaternare de amoniu cu cianamina *2*, 107
Tensioactive, produse, vezi și: Detergenți
Termică, analiză ~ a catalizatorilor silicofosfatici regenerați *7*, 549
Termică, analiză ~ în studiul aluminei și sistemelor $Al_2O_3CeO_2$, *9*, 823
Termodiferențială, analiză ~ în studiul unor reacții de descompunere *5*, 393
Termodinamica proceselor chimice cu funcționare oscilatorie *2*, 126
Termodinamica reacțiilor în fază gazoasă *2*, 136
Termodinamice, determinări ~ în procesul de hidrogenare a oxidului de carbon *3*, 202
Termodinamice, determinări ~ în studiul oxietilenei aminelor *1*, 21
Termodinamice, determinări ~ în studiul reacțiilor în fază gazoasă *2*, 136
Termodiferențială, analiză ~ în studiul derivaților amino-acetil-fenilendiaminelor *9*, 811
Termogravimetrică, analiză ~ în procesul de sterilizare radiochimică *2*, 120
Termogravimetrică, analiză ~ în studiul descompunerii unor derivați imidici *5*, 393
Tetracianochinodimetan, derivați de ~ cu proprietăți acceptoare de electroni *10*, 911
Tetraciclină, biosinteză *1*, 26
Tetraclorură de carbon în amestec cu benzen, rectificarea amestecului *7*, 651
Tetratiofulvalenă, derivați de ~ cu proprietăți donoare de electroni *10*, 911
Texturale, determinări ~ în studiul aluminei și sistemelor Al_2O_3—CeO_2 *9*, 823
1-Tiocarbanilido-formil-4-ariltiosemicarbazide în combinații chelatice cu metale *4*, 318
Titan, clorură de ~, electroliza sa în săruri topite *2*, 145
Titan, valorificarea deșeurilor de producție *6*, 518
Titrare antagonistă, determinarea substanței active din produse tensioactive *8*, 747
Titrare conductometrică, vezi: Conductometrie
Titrare potențiometrică, vezi: Potențiometrie
Toriu, extracție cu solvenți *11*, 1039
Toxicitate, determinări de ~ în butilamine și butanol *7*, 667
Transfer de căldură în soluții de pentaeritrită și formiat de calciu *1*, 65
Transfer de masă la absorbția bioxidului de carbon în apă *4*, 326
Transfer de masă la rectificarea lichidelor organice *7*, 651
Transfer de masă în regim staționar, modelare matematică *10*, 930; *12*, 1134
Triazine-C-substituite, separare cromatografică *3*, 252
1,2,4-Triazolici, derivați ~ cu rest de acid asparagic *11*, 990
Tributilfosfat ca inhibitor de coroziune *5*, 435

Triclor (7.3.1.0^{2,7}) tridecani, aminoalcooli din ~ *3*, 197
Trifenilmetanici, coloranţi ~ ca membrane lichide electrodice *4*, 343
Trifluoperazină, determinarea spectrometrică a metaboliţilor în ~ *6*, 556
Trimetilolpropan, preparare *3*, 223
Tripolifosfat de sodiu în detergenţi *4*, 310
Tristioeteri aromatici, sinteze şi reacţii *10*, 889

U

Uleiuri vegetale ca materie primă pentru adjuvanţi farmaceutici *2*, 120
Uleiuri vegetale ca materie primă pentru sinteză organică *7*, 597
Uraniu, extracţie cu solvenţi *11*, 1039
Uscarea aerului pe site moleculare *5*, 419

V

Valorificarea apelor reziduale industriale pentru obţinerea de biomasă Brevet R.S.R. *4*, 317
Valorificarea apelor reziduale menajere pentru obţinerea de biomasă *7*, 624
Valorificarea deşeurilor agricole pentru producţie de biometan *7*, 624
Valorificarea catalizatorilor uzaţi, extragerea aluminiului *4*, 302
Valorificarea catalizatorilor uzaţi, extragerea cuprului *4*, 302
Valorificarea gazelor reziduale de la sinteza amoniacului *3*, 229
Valorificarea subproduselor combustibile de la prelucrarea petrolului *9*, 793
Valorificare, vezi şi: Recuperare; Regenerare
Vanadiu, pentoxid de ~, activant la absorbţia bioxidului de carbon *7*, 645
Vanadiu, pentoxid de ~ în soluţii solide cu oxid de beriliu *12*, 1116
Vasodilatator, compoziţie şi preparare. Brevet R.S.R. *4*, 267
Viscozimetrice, determinări ~ în investigarea detergenţilor cu zeoliţi *4*, 310
Viscozimetrice, determinări ~ ale pierderilor de presiune la curgerea lichidelor, *10* 936
Vitamine liposolubile, stabilizarea lor *4*, 303
Voltametrie, determinarea urmelor de argint *8*, 755
Voltametrie, determinarea urmelor de mangan *5*, 440

W

Wolfram, adsorbţia pe răşini schimbătoare de ioni *8*, 722

X

Xanthidrol, procedeu de obţinere. Brevet R.S.R. *3*, 246
Xantonă, procedeu de obţinere. Brevet R.S.R. *4*, 309
Xantonă, produs intermediar pentru obţinerea xanthidrolului. Brevet R.S.R. *3*, 246
Xenon, recuperare din gaze reziduale de la sinteza amoniacului *3*, 229

Z

Zaharuri din biomasă, conversie la alcool etilic *7*, 589
Zeolit natural ca adsorbant pentru azot *8*, 731
Zeoliţi ca antiblocanţi pentru polietilenă *12*, 1103
Zeoliţi, determinarea gradului de schimb Na^+ şi Ca^{2+} pe ~ *5*, 461
Zeoliţi, reducerea conţinutului de fier în ~ *8*, 727
Zeoliţi schimbaţi ionic cu praseodim *1*, 29
Zeoliţi, separarea cationilor divalenţi pe ~ *6*, 554
Zinc, adsorbţia pe răşini schimbătoare de ioni *8*, 722
Zinc, complexare cu derivaţi de chalconă *6*, 523
Zinc, separare pe site moleculare din soluţii *6*, 554

Cărţi recenzate

Activarea hidrocarburilor saturate în prezenţa complecşilor de metale tranziţionale *10*, 935
Agenţi de suprafaţă în soluţii *1*, 20
Analiză continuă şi automatizată *10*, 924
Analize de intermediari aromatici şi de coloranţi organici *7*, 602
Aplicaţiile chimice ale spectroscopiei de picosecundă *2*, 140
Aplicaţiile laserelor în chimie *5*, 439
Atlas de spectre în infraroşu ale unor monomeri şi polimeri heterociclici *2*, 144
Atlas spectral al combinaţiilor aromatice policiclice *12*, 1108
Bazele teoriei şi tehnicii uscării *8*, 726
Cartea operatorului chimist din industria organică de sinteză *11*, 1013
Cataliza în Chimia C_1 *6*, 489
Catalizatorii şi mecanismele de hidrogenare şi oxidare *3*, 222
Chimia atmosferei şi oceanelor *2*, 111
Chimia şi biotehnologia produselor naturale cu activitate biologică *4*, 342
Chimia elementelor *6*, 502
Chimie anorganică *6*, 538
Competiţia dintre materialele macromoleculare naturale şi sintetice *4*, 294
Comportarea fizico-chimică a poluanţilor atmosferici *4*, 364
Cristale mixte *4*, 363
Cristalizarea industrială. Stadiul cunoştinţelor *6*, 557
Culegere de date fizico-chimice *9*, 855
Drumul istoric al chimiei *10*, 910
Elastostabilitatea recipientelor cilindrice *7*, 672
Electroforeza *1*, 25
Enzimologie gazoasă. Lucrările simpozionului de enzimologie gazoasă de la Universitatea Odense, Danemarca, mai 1984. *10*, 927
Fizica şi chimia electronilor şi ionilor în materia condensată *5*, 462
Fotofizica şi fotochimia în ultravioletul de vid *9*, 822
Hidraţi de gaze *1*, 66
Industria alimentară şi mediul înconjurător. Simpozion internaţional, Budapesta, sept. 1982. *9*, 817
Ingineria în profesiuni chimice *11*, 989
Introducere în calculele stoechiometrice *12*, 1115
Introducere în teoria reacţiilor *8*, 703
Legături prin adeziune. Formare, caracteristici şi testare *4*, 361
Lubrifianţi pentru angrenaje *5*, 429
Lucrări practice de chimie. Ediţia a 6-a revăzută *5*, 392
Manual de chimie. Structură şi legătură chimică *1*, 12
Manual de chimie generală şi anorganică *2*, 106
Metateza olefinelor *10*, 941
Metode fotometrice în analiza anorganică de urme *8*, 734
Metode numerice pentru ecuaţii diferenţiale cu aplicaţii *5*, 396
Metode de separare în chimia analitică *3*, 219
Metode ale teoriei cîmpului în chimia fizică *8*, 721
Modelarea reactoarelor chimice şi catalitice *10*, 898
Nichelul şi cobaltul *7*, 627
Optimizarea supravegherii calităţii apelor *5*, 448
Ozonul *9*, 801
Ozonul şi reacţiile lui cu produşi organici *3*, 267
Pirotehnie şi explozivi *7*, 620
Polarizarea de spin şi efectele magnetice în reacţiile radicalice *3*, 201
Probleme ale chimiei. Combustibili-carburanţi-lubrifianţi. *3*, 225
Produse chimice din gaz de sinteză. *2*, 135
Purificarea gazelor *7*, 612
Proprietăţile suprafeţei şi cataliza pe non-metale *12*, 1129
Reacţii catalitice în fază lichidă 12, 1108
Recepturi pentru cauciucul natural şi indici ai proprietăţilor *11*, 1051
Recepţia, exploatarea şi interacţiunea instalaţiilor şi aparatelor privind protejarea aerului atmosferic *4*, 298
Sinteza organică. Concepte, metode, materii prime *4*, 358
Spectroscopia în infraroşu cu transformare Fourier *11*, 1028
Structură şi legătură. Sisteme agregate şi tratarea sistematică a substanţelor *6*, 499
Subiecte actuale în ştiinţa polimerilor *11*, 1038
Tehnica şi practica spectroscopiei *12*, 1124
Tehnica vidului şi aplicaţiile ei în industrie *9*, 861
Tehnici noi în spectroscopie *3*, 232
Tehnologia produselor sodice şi clorosodice *1*, 75
Tehnologii electrochimice şi chimice de protecţie a materialelor metalice *6*, 495
Termochimia şi aplicaţiile ei la sisteme chimice şi biochimice *2*, 156
Tratatul Gmelin de chimie anorganică. F. Compuşi perfluorhalogenoorganici ai elementelor din grupele principale *1*, 59
Tratatul Gmelin de chimie anorganică. Ti. Compuşi titan-organici. Partea 3: Compuşi mononucleari 3. Partea 4: Compuşi mononucleari 4; Index cumulativ pentru părţile 1—4 *3*, 251
Tratatul Gmelin de chimie anorganică. W. Volum suplimentar B 5. Wolframaţii metalelor din grupele III A şi III B *2*, 163
Utilaj tehnologic pentru industrii de proces *3*, 236

(Urmare din nr. 11/1985)

Indicatori tehnico-economici '80

79 f. Procedeul de metanizare IRMA — Haldor Topsoe

Acest procedeu permite obținerea de gaze naturale substituite din gaze bogate în oxid de carbon.

Procesul decurge la presiuni ridicate, într-un reactor cu fascicul tubular cu catalizator în pat fix, într-o singură fază. În spațiul tubular este introdus catalizatorul și prin acesta circulă gazele, în timp ce în spațiul intertubular circulă un fluid de răcire.

Gazele supuse metanizării sînt preîncălzite cu ajutorul gazelor ce ies din reactor, într-un schimbător de căldură tubular, în contracurent. După o desulfurare prealabilă, gazele sînt introduse în reactor în amestec cu apa fierbinte, la temperatura de 190°C, pe la partea inferioară a acestuia.

Pe măsură ce reacția progresează (temperatura maximă atinsă în reactor fiind de 620°C), căldura este preluată de circuitul de apă fierbinte ce străbate reactorul prin spațiul intertubular, care este astfel adusă la temperatura necesară introducerii ei în amestec cu gazele în spațiul tubular al reactorului.

Gazele evacuate din reactor sînt răcite cu valorificarea căldurii.

Procedeul descris a fost experimentat într-o instalație semiindustrială cu o capacitate de prelucrare de 7000 Nm^3/zi gaze bogate în oxid de carbon, la Jülich, în R. F. Germania.

Punctul cheie al acestui procedeu de metanizare într-o singură fază îl constituie reactorul cu fascicul tubular, care a fost realizat și experimentat de compania Haldor Topsoe, în colaborare cu Institutul de Cercetări Nucleare din Jülich, R. F. Germania.

* Pentru celelalte procedee vezi Rev. Chim. (București), 36 nr. 2, 1985, p. 191.

89 a. Procedee de izomerizare a fracțiunii C_4 Procedeul Butamer UOP de izomerizare a *n*-butanului la izobutan

Acest procedeu asigură izomerizarea catalitică a *n*-butanului la izobutan, în prezența hidrogenului, în condiții blînde de lucru.

Procedeul decurge în fază de vapori, într-un reactor cu catalizator în pat fix, în care reacția de izomerizare folosește ca promotori de izomerizare mici cantități de cloruri organice, iar pentru prevenirea polimerizării urmelor de olefine, ce se formează în timpul reacției de izomerizare, se adaugă și mici cantități de hidrogen.

În acest procedeu, gazele conținînd *n*-butan sînt îmbogățite cu *n*-butanul reciclat de la coloana de separare a izobutanului și cu hidrogen înainte de a fi introduse în reactorul de izomerizare. Catalizatorul folosit are o selectivitate mare astfel încît izomerizarea decurge la temperaturi relativ reduse.

Gazele rezultate din reactor sînt răcite și introduse într-un separator din care se recuperează hidrogenul, care este valorificat. Fracțiunea lichidă ce se separă pe la baza separatorului este presurizată și trimisă într-un alt separator, unde se elimină micile cantități de hidrocarburi inferioare. Fracțiunea lichidă ce se colectează la baza acestui al doilea separator este trimisă la coloana de deizobutanizare (de fapt, o a treia coloană de separare), unde se separă izobutanul de *n*-butanul neizomerizat. Acesta din urmă este introdus în reactorul de izomerizare împreună cu *n*-butanul proaspăt.

În cazul în care izobutanul este destinat unei operații de alchilare, instalația Butamer poate fi integrată în instalația de alchilare, situație în care se elimină coloana de deizobutanizare.

Randamentul de izomerizare este de aproape 100%.

Procedeul descris este aplicat industrial în 32 de instalații, alte 4 noi instalații fiind în curs de montaj. Capacitatea de producție a acestor instalații de izomerizare variază între 1 000 și 1 800 barili/zi. Din cele 32 de instalații existente, 20 sînt integrate în instalații de alchilare.

89 b Procedeul de hidroizomerizare I F,P a l-butenei în 2-butenă

Acest procedeu se aplică unei fracțiuni C_4 bogată în olefine, în următoarele scopuri:

— pentru îmbogățirea materiei prime destinate alchilării, întrucît prin izomerizarea 1-butenei la 2-butenă se obțin alchilați cu un indice octanic superior și cu un consum mai redus de acid;

— pentru îmbunătățirea conținutului în 2-butenă al fracțiunilor petrochimice destinate fabricării metiletilcetonei;

— în cazul în care se urmărește separarea *n*-olefinelor de izoolefine, hidroizomerizarea asociată cu superfracționare constituie un procedeu foarte eficient, din punct de vedere economic.

Ca materii prime, se folosesc fracțiunile C_4 bogate în olefine, provenite din procesele de cracare catalitică în pat fluidizat de la cracarea cu vapori sau din procese de dehidrogenare.

Fracțiunea folosită ca materie primă este deshidratată mai întîi, apoi amestecată cu mici cantități de hidrogen, comprimată și preîncălzită înainte de a fi introdusă în reactorul de izomerizare. Hidromerizarea decurge în prezența unui catalizator dintr-un metal nobil, în pat fix. După trecerea prin stratul de catalizator, gazele sînt răcite cu recuperarea căldurii și trimise la un separator, din care se recuperează hidrogenul.

Instalațiile de hidroizomerizare bazate pe acest procedeu diferă, după destinația ce se dă izobutenei obținute. Astfel, în cazul în care fracțiunea de olefine C_4 este destinată proceselor de alchilare, pentru a preveni pierderile de olefine ce apar, inerent, prin hidrogenare, izomerizarea unei fracțiuni provenite de la o instalație de cracare catalitică în pat fluidizat se limitează la 50—70%, proces ce se realizează într-o singură fază.

Dacă însă se urmărește obținerea izobutenei de minimum 93%, sînt necesare două faze de hidroizomerizare, între faze avînd loc o fracționare intermediară cu separarea izobutenei, fapt ce duce la creșterea randamentului de izomerizare, în faza a doua.

În tabelul 1 se prezintă principalii indicatori tehnico-economici, în $ S.U.A., în prețuri 1984

Tabelul 1

Indicatorul	Hidromerizare pentru:	
	alchilare	izobutenă 93 %
Capacitatea de producție, t/an	200 000	100 000
Costul instalației, $	800 000	4 500 000
Costul catalizatorului, $	60 000	80 000
Consumuri orare pe utilități		
— apa de răcire, m^3	75	913
— abur joasă presiune, t	1,5	17
— energie electrică, kWh	85	64

Procedeul este aplicat pe scară industrială în două instalații, alte două fiind în curs de montaj. Prima instalație a fost pusă în funcțiune în anul 1978.

89 c. Procedeul British Petrolemn de izomerizare a *a*-butanului la izobutan

Acest procedeu permite izomerizarea *n*-butanului la izobutan, în prezența unui catalizator de platină și a hidrogenului. Datorită faptului că se obține izobutan de înaltă puritate. procedeul se aplică la prepararea materiei prime în procese de alchilare, precum și la sinteza metil-terțiar-butileterului,

În proces se folosește același catalizator regenerabil conținînd platină ca și în procedeul British Petroleum de izomerizare a fracțiunilor C_5—C_6.

În timpul izomerizării, care are loc printr-o singură trecere a gazelor prin stratul de catalizator, formarea de produse secundare este minimă. Durata de folosire a catalizatorului este de minimum doi ani. Dacă, accidental, catalizatorul este contaminat, reducîndu-şi activitatea, el este regenerat cu uşurinţă.

Materia primă folosită, conţinînd un amestec de butani, este trecută, în prealabil, printr-o coloană de deizobutanizare, care permite separarea izobutanului şi introducerea în reactorul de izomerizare a *n*-butanului. În coloana de deizobutanizare, gazele proaspete sînt introduse împreună cu cele rezultate de la reactorul de izomerizare aşa încît, printr-o singură operaţie, tot izobutanul existent în materia primă, precum şi cel rezultat din izomerizare, se separă împreună de *n*-butanul, care se introduce în reactorul de izomerizare. Din reactor, gazele sînt trecute printr-un separator ce permite recuperarea hidrogenului (introdus în mici cantităţi, pentru a evita procese de polimerizare) şi reconcentrarea lui în reactor, după o prealabilă spălare cu o soluţie alcalină, pentru eliminarea unor mici cantităţi de etan şi propun. Pentru menţinerea activităţii catalitice în reactorul de izomerizare, se introduc, de asemenea, mici cantităţi de cloruri organice.

Avantajele procedeului descris sînt:

— o operare simplă a instalaţiei;

— investiţii reduse, utilajele fiind confecţionate din oţel carbon;

— consumuri de utilităţi reduse;

— folosirea unui catalizator cu o durată lungă de utilizare, uşor regenerabil;

— formarea unor produse secundare în cantităţi minime.

Condiţiile de funcţionare a instalaţiei sînt următoarele:

— presiune de lucru în reactor 14—28 at.

— temperatura în reactor 150—200°C.

— raport molar hidrogen -C_4 0,1—0,3:1

Consumul de utilităţi pe baril de izobutan este următorul:

— combustibil $2,1 \times 10^3$cal

— energie electrică 0,78 kWh

— abur 19 kg

Procedeul descris a fost industrializat într-o instalaţie cu o capacitate de prelucrare de 10 000 barili/zi pusă în funcţiune în anul 1982.

M.L.

90. **Procedeul Catofin de obţinere a monoolefinelor C_3-C_5**

Acest procedeu permite obţinerea monoolefinelor C_3-C_5 prin dehidrogenarea alcanilor corespunzători. Ca materie primă, se foloseşte propanul, izobutanul, *n*-butanul, izopentanul sau *n*-pentanul.

Dacă se foloseşte ca materie primă o singură hidrocarbură alcanică, rezultă prin dehidrogenare catalitică olefina corespunzătoare. Dacă se foloseşte, însă, ca materie primă un amestec de hidrocarburi alcanice, din proces rezultă amestecul de olefine corespunzătoare.

Procesul de dehidrogenare decurge în prezenţa unui catalizator în pat fix, în condiţii adiabatice.

Materia primă este preîncălzită la temperatură de reacţie cu ajutorul gazelor de reacţie ce rezultă din reactorul de dehidrogenare şi apoi este introdusă în reactorul de dehidrogenare, orizontal, cu pat fix. Gazele rezultate din reacţie sînt răcite cu recuperarea căldurii şi apoi comprimate. Fracţiunea C_{4+} din gazele necondensate este recuperată prin procedee convenţionale criogenice. Fracţiunea lichidă rezultată în urma comprimării este, fie utilizată ca atare (ca în cauzl izobutilenei destinată fabricării metilterţiarbutileterului), fie fracţionată pentru separarea individuală a olefinelor.

Catalizatorul Catofin este oxid de crom pe suport de alumină, suportul avînd forma unor granule cilindrice. Catalizatorul este regenerat în reactoare prin arderea cocsului, (format în timpul procesului de dehidrogenare), cu ajutorul unui curent de aer preîncălzit.

Necesitatea folosirii mai multor reactoare este generată de obligaţia regenerării periodice a catalizatorului.

Căldura necesară reacţiei de dehidrogenare se obţine prin arderea cocsului format pe catalizator şi se acumulează în granulele de catalizator în perioada de regenerare a acestuia.

Condiţiile de lucru ale reactoarelor de dehidrogenare, care, aşa cum rezultă din descrierea procesului, funcţionează alternativ, sînt următoarele:

— temperatura de lucru 530—700°C;

— presiunea de lucru 10—20 at;

— durata de funcţionare a unei perioade 7—15 min.

În cazul obţinerii butilenelor sau a propilenei din hidrocarburile alcanice corespunzătoare, randamentul în olefine variază între 75—90% din cantitatea de alcani convertită.

În tabelul 1, se indică consumurile specifice de utilităţi şi de materie primă în cazul obţinerii propilenei sau a izobutilenei din propan şi, respectiv, izobutan.

Tabelul 1

	Propilenă	Izobutilenă
Consum specific de alcan, t/t	1,25	1,17
Energie electrică, kWh/t	134	65
Catalizator şi chimicale, $/t	11	5

Din datele publicate nu rezultă cît de răspîndită este aplicarea acestui procedeu în industrie.

91. **Procedeul Dimersol IFP de dimerizare a olefinelor**

Acest procedeu permite dimerizarea olefinelor inferioare (etilena, propilena şi butilenele) şi are următoarele aplicaţii:

— dimerizarea propilenei pentru obţinerea unei benzine cu punctul de fierbere coborît şi indice octanic ridicat, denumită Dimate;

— dimerizarea N-butilenei pentru obţinerea de olefine C_8 necesare sintezei plastifianţilor.

Ca materie primă, se foloseşte pentru producerea Dimatului fracţiunea C_3, bogată în propilenă, provenită de la instalaţiile de cracare catalitică, iar pentru dimerizarea N-butilenei, se utilizează fracţiunea C_4 după separarea butilenei şi a izobutilenei.

Procesul de dimerizare decurge în fază lichidă, la temperatura mediului ambiant, cu ajutorul unui complex catalitic solubil.

În instalaţiile industriale se folosesc unul sau mai multe reactoare montate în serie. După eliminarea catalizatorului, dimerii sînt separaţi de restul gazelor prin distilare.

Procedeul descris este aplicat în 14 instalaţii industriale.

Caracteristicile benzinei Dimate sînt următoarele:

— greutatea specifică 0,70;

— punctul de fierbere final 204°C;

— 70% se evaporă pînă la 81°C

— cifra octanică 95—96.

Consumurile specifice de utilităţi pe barilă de Dimate sînt următoarele:

— energie electrică, kWh 0,8

— abur medie presiune, t 0,022

— apă de răcire, m^3 4

— catalizatori şi chimicale, $ 0,85

M.L.

(Continuare în nr. 1/86.)

INSTITUTUL CENTRAL DE CHIMIE
REVISTA DE CHIMIE

Redacţia: Calea Plevnei 139, Sector VI, 77131 Bucureşti, CP 12-202, telefon 49.22.60, telex 10944 ichim
Administraţia: I.A.D.T.I.C.—Bucureşti, str. Bosianu 27—29, sector IV; telefon 49 26 20 int. 140 sau 191 sau 49 65 80 int. 148; cont virament 30.14.6.03.01 B.N. R.S.R., filiala sectorului IV. Abonamente şi comenzi de publicitate se primesc pe adresa administraţiei. Cititorii din străinătate se pot abona prin Rompresfilatelia, sectorul export—import presă, P.O. Box 12—201, telex 10376—prsfir, Bucureşti, Calea Griviţei nr. 64—66, România.

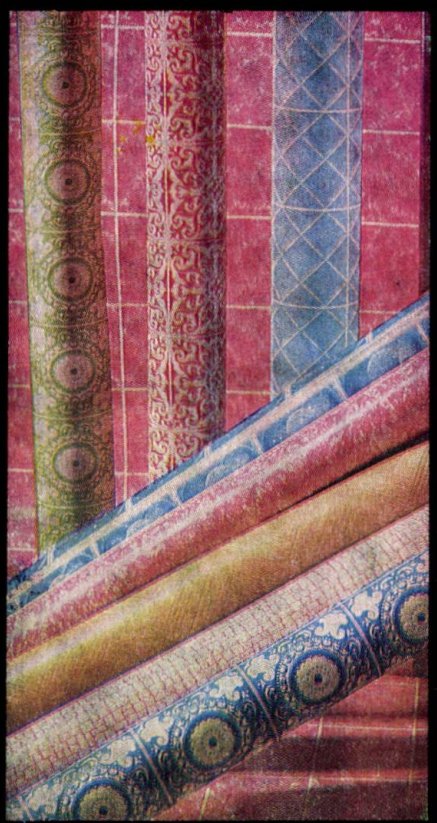
Tiparul executat la Întreprinderea Poligrafică „Arta Grafică", Calea Şerban Vodă nr. 133—135. Bucureşti

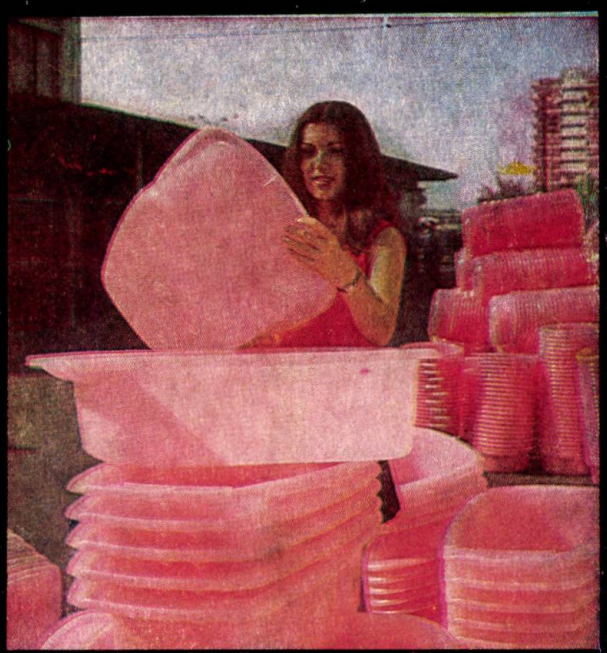
Index 44304

romanian processed plastics

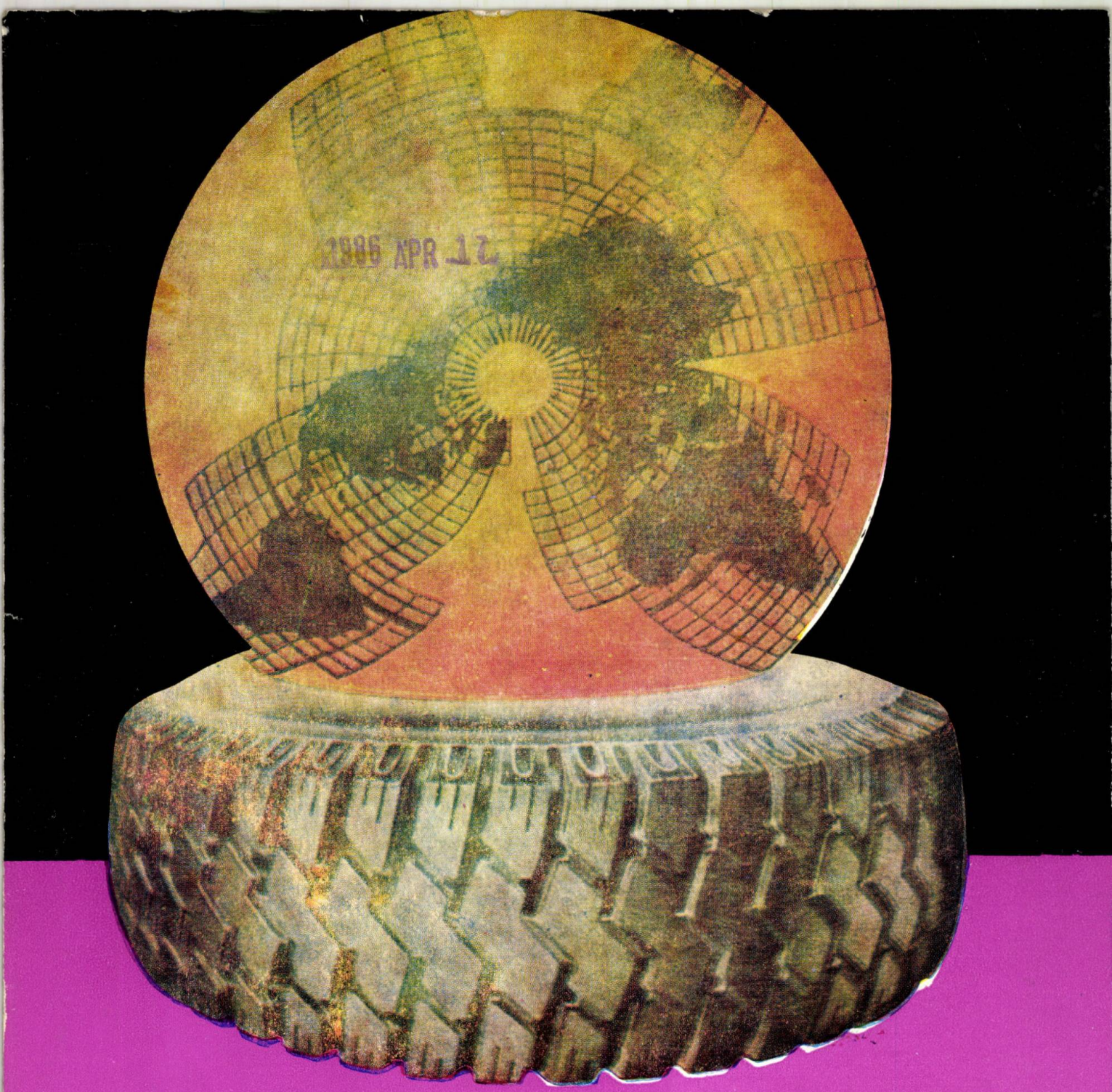
INDUSTRIAL CENTRAL FOR RUBBER AND PLASTICS PROCESSING PRODUCES AND DELIVERS A GREAT VARIETY OF:

- *HIGH AND LOW DENSITY POLYETHYLENE PROCESSED ITEMS*
- *POLYVINYL CHLORIDE PROCESSED ITEMS*
- *POLYSTYRENE PROCESSED ITEMS*
- *POLYPROPYLENE PROCESSED ITEMS*





Exporter: CHIMIMPORTEXPORT • Foreign Trade Company • Bucharest — Romania • 10, Republicii Blvd. • P.O.B.: 1—74 • Telephone: 15.60.51 • Telex.: 011184, 011697 • Cables: Chimimportexport — Bucharest



INDUSTRIAL CENTRAL FOR RUBBER AND PLASTICS PROCESSING
PRODUCES AND DELIVERS UNDER THE TRADE-MARKS

Danubiana

VICTORIA

- radial passenger car tyres in textile-textile and textile-metal construction
- diagonal truck tyres
- radial truck tyres in textile-metal and all steel construction
- radial and diagonal tractor tyres
- industrial tyres

Exporter: DANUBIANA ● Enterprise for Foreign Trade ● Bucharest — ROMANIA ● 202 A. Splaiul Independenţei ● Telephone: 49.50.60, 49.50.10; Telex: 11489, 10074; Danaz-R ● P.O.B. 3915 ● Cables: Danaz-R